DAS VERHALTEN VON DIPHENYLPHOSPHANSELENID GEGENÜBER METALLKOMPLEXEN DER VI. NEBENGRUPPE UND VERSUCHE ZUR STABILISIERUNG DER DIMETHYL(THIO)PHOSPHINIGEN SÄURE AN SYSTEMEN DES TYPS η^5-$C_5H_5M(CO)_2X$

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gabriele Kellner
aus Hildesheim

1980

DAS VERHALTEN VON DIPHENYLPHOSPHANSELENID GEGENÜBER METALLKOMPLEXEN DER VI. NEBENGRUPPE UND VERSUCHE ZUR STABILISIERUNG DER DIMETHYL(THIO)PHOSPHINIGEN SÄURE AN SYSTEMEN DES TYPS η^5-$C_5H_5M(CO)_2X$

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gabriele Kellner
aus Hildesheim

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 01.09.1980

Dekan:	Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Priv.-Doz. Dr. I.P. Lorenz

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich

E. Bayer, E. Breitmaier, G. Häfelinger, M. Hanack, G. Jung,
S. Kemmler-Sack, W. Kraus, D. Krug, H. Krüger, E. Lindner,
I. P. Lorenz, H. Mauser, Eu. Müller, D. Oelkrug,
G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, W. Schweizer,
F. F. Seelig, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, E. Stumpp,
W. Zeil.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. E. LINDNER
danke ich herzlich für die Förderung
und sein Interesse an dieser Arbeit
sowie für das mir stets entgegenge-
brachte Wohlwollen.

Besonderer Dank gilt meinen Kollegen, Herrn Priv.-Doz. Dr. I.P. Lorenz und Herrn Dr. S. Hoehne für die Diskussionen im Rahmen dieser Arbeit.
Für die Unterstützung bei der Aufklärung der Röntgenstruktur möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Strähle und Herrn Dr. S. Hoehne danken.
Frl. A. Kretlow, Herrn G. Farag und Herrn W. Schober danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.
Meinen Kollegen M. Steinwand und J. C. Wuhrmann bin ich für die Aufnahme der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

FÜR NIKLAS

UND ALLE,

DIE AUF IHN AUFGEPASST HABEN

Abstract

KELLNER, GABRIELE:

DAS VERHALTEN VON DIPHENYLPHOSPHANSELENID GEGENÜBER METALLKOMPLEXEN DER VI. NEBENGRUPPE UND VERSUCHE ZUR STABILISIERUNG DER DIMETHY(THIO)PHOSPHINIGEN SÄURE AN SYSTEMEN DES TYPS η^5-$C_5H_5M(CO)_2X$

Sekundäre Phosphanselenide liegen wie ihre niedrigen Chalkogen-Homologen als solche und nicht in Form der entsprechenden Selenophosphinigen Säuren vor. Setzt man die photochemisch gebildeten THF-Komplexe $(CO)_5MTHF$ mit Diphenylphosphanselenid um, so erhält man die Se-verknüpften Isomeren $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$. Eine Umlagerung in die P-isomeren Verbindungen $(OC)_5MP(C_6H_5)_2SeH$ gelingt nicht, da sich beim Erwärmen des Se-Isomeren in organischen Solventien Se abspaltet. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt IR- und NMR-spektroskopisch.

In einem weiteren Abschnitt der Arbeit wurde versucht, die im freien Zustand unbekannte Dimethylphosphinige und Dimethylthiophosphinige Säure an Tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)halogeno-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe zu stabilisieren. Ihr Aufbau erfolgte durch Substitution von Kohlenoxid in η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ durch Chlordimethylphosphan und nachfolgender Solvolyse der P-Cl-Bindung in η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]X$. Die bei den Verbindungen η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2X']X''$ (X' = Cl, OH, SH; X" = Cl, Br, I) auftretenden geometrischen Isomeren lassen sich durch ^{1}H-NMR-Spektren deutlich belegen. Aufschluß über die Stärke der Metall-Halogen-Bindung ergeben die Massen-Spektren. Bei Einwirkung verschiedener Basen auf η^5-$C_5H_5W(CO)_2$-$[P(CH_3)_2Cl]Cl$ wird kein Halogenwasserstoff eliminiert. Man erhält lediglich die Ammoniumsalze.

Eine von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ durchgeführte Kristallstrukturbestimmung bestätigt die vermutete quadratisch pyramidale Geometrie des Komplexrumpfes $Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$. Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle mit den Abmessungen a = 810 pm, b = 731 pm, c = 2094 pm und α und $\gamma = 90^o$ und $\beta = 91{,}7^o$.

Inhaltsverzeichnis

Seite

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

Allgemeiner Teil 4

I. Diphenylphosphanselenid-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs 4

II. Diskussion der spektroskopischen Daten 7

1. Infrarot-Spektren 7

2. ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren 10

III. A) Aufbau und Stabilisierung der Dimethylphosphinigen Säure am Komplexrumpf η^5-$C_5H_5M(CO)_2X$- (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) 15

1. Das Verhalten von Chlordimethyl- und Chlordiphenylphosphan gegenüber η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) 15

1.1. Chlordimethylphosphan-Komplexe 16

1.2. Eigenschaften der Chlorphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$(PR_2Cl)X$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X = Cl, Br, I) ... 19

1.3. Diskussion der Darstellung der Chlorphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2(PR_2Cl)X$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X = Cl, Br, I) 20

2. Das Verhalten der Chlorphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$(PR_2Cl)X$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X = Cl, Br, I) gegenüber Basen 24

2.2. Eigenschaften der Hydroxyphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ (M = Mo, W) 25

2.3. Umsetzung mit Schwefelwasserstoff 26

3. Das Verhalten von Dimethylphosphansulfid gegenüber η^5-$C_5H_5M(CO)_3Cl$ (M = Mo, W) 27

4. Das Verhalten der Hydroxyphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$[P(CH_3)_2OH]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br) gegenüber Basen

Versuche zur Darstellung anorganischer Heterocyclen ... 29

III. B) Diskussion der spektroskopischen Daten 31

1. Infrarot-Spektren 31

2. ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren 40

3. Diskussion der Massenspektren 50

III. C) Diskussion der Röntgenstrukturanalyse 56

1. Bindungslängen und -winkel von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2$-$[P(CH_3)_2OH]Cl$ 56

2. Beschreibung und Diskussion der Struktur von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ 58

EXPERIMENTELLER TEIL 62

A) Allgemeine Vorbemerkungen 62

1. Arbeitsmethodik 62

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 62

3. Bemerkungen zu den Analysen 62

4. Bemerkungen zu den spektroskopischen Messungen 63

B) Darstellungsmethoden 64

I. Darstellung der Diphenylphosphanselenid-Komplexe $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ 64

1. Pentacarbonyl(diphenylphosphanselenid)chrom(0) 64

2. Pentacarbonyl(diphenylphosphanselenid)molybdän(0) 65

3. Pentacarbonyl(diphenylphosphanselenid)wolfram(0) 65

II. Umsetzung der Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ mit $ClPR_2$ 66

1. Dicarbonyl(chloro)(η^5-cyclopentadienyl)[chlordimethyphosphan]wolfram(II) 66

2. Dicarbonyl(chloro)(η^5-cyclopentadienyl)[chlordimethylphosphan]molybdän(II) 67

3. Bromo(dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[chlordimethylphosphan]wolfram(II) 67

Seite

4. Bromo(dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[chlordimethylphosphan]molybdän(II) 68
5. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(iodo)[chlordimethylphosphan]wolfram(II) 68
6. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[chlordiphenylphosphan]wolfram(II) 68
7. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[chlordiphenylphosphan]molybdän(II) 69

III. Darstellung der Hydroxydimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$ 69

1. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[hydroxydimethyl-
2 phosphan]wolfram(II) 70
2. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[hydroxydimethylphosphan]molybdän(II) 70
3. Bromo(dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[hydroxydimethylphosphan]molybdän(II) 71

IV . Methoden zur Darstellung der Mercaptodimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ 71

a.) Thiolyse von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$ 71

Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[mercaptodimethylphosphan]molybdän(II) 72

b.) Umsetzung von η^5-$C_5H_5M(CO)_3Cl$ mit $(CH_3)_2P(H)S$ 72

1. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[mercaptodimethylphosphan]wolfram(II) 73
2. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[mercaptodimethylphosphan]molybdän(II) 73

V. Umsetzung von η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ mit Triethylamin 73

Seite

1. Triethylammonium-dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl-[dimethylphosphinito]wolfram(II) 74

C) Röntgenstrukturanalyse von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ 74

1. Einkristall-Züchtung 74

2. Strukturelle Daten von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ ... 75

Literaturverzeichnis 91

ZUSAMMENFASSUNG 98

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Chemie der speziell mit Liganden aus organosubstituierten Vb-Elementen gebildeten Metallkomplexe fand insbesondere Ende der fünfziger Jahre großes Interesse[1-16]. Die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten von Übergangsmetallcarbonyl-Systemen und Liganden-Typ ermöglichten umfangreiche Untersuchungen über präparative, kinetische und strukturelle Aspekte der Verbindungen bis in die Gegenwart. In letzter Zeit stehen Bemühungen im Vordergrund, kleine, im freien Zustand nicht oder nur in tautomerer Form existierende Moleküle[17-22] durch Komplexierung an einem Übergangsmetall zu stabilisieren. Moderne instrumentelle Methoden, wie die IR-, Raman-, NMR- und Massenspektroskopie sowie die inzwischen häufig verwendete Röntgenstrukturanalyse dienen zur Absicherung der theoretischen Vorstellungen über die Natur dieser Spezies.

Seit den Arbeiten von W. REPPE[23] werden viele dieser Verbindungen gezielt als Katalysatoren[24-27] eingesetzt.

Vor einiger Zeit eröffneten E. LINDNER und H. DREHER[28] im eigenen Arbeitskreis das Gebiet der Komplexierung und Isomerisierung sekundärer Phosphanchalkogenide des Typs $R_2P(H)A$ ($R = CH_3$, C_2H_5; A = O, S, Se). Diese können nur im komplexgebundenen Zustand mit einer Hydroxyl- bzw. Thiol-Gruppe vorliegen, während sie in freier Form pentavalent auftreten[29]. Ebenso wie die Stabilität der Metall-Chalkogen-Bindung in der Reihenfolge $O < S < Se$ steigt, nimmt die Tendenz der Isomerisierung zu den über Phosphor fixierten Liganden in dieser Richtung

ab[30]. Überraschenderweise konnten E. LINDNER und B. SCHILLING für Komplexe der VII. Nebengruppe zeigen, daß für A = Se kein P-Isomeres existiert[30]. Beim Erwärmen des Se-Isomeren in Protonen enthaltenden Lösungsmitteln spaltet dieses Selen ab, das aufgrund seines Dehydrierungscharakters[31] nach wenigen Minuten Selenwasserstoff bildet.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in ihrem 1. Teil mit der Frage, ob die oben erwähnte Reaktion metallgruppenspezifisch oder allgemeiner gültig ist. Eine Klärung sollte mit Hilfe der Phosphanselenid-Metallpentacarbonyl-Verbindungen der VI. Nebengruppe gefunden werden.

Der zweite Abschnitt dieser Dissertation beschreibt die Umsetzung von Chloro(diorganyl)phosphanen mit Tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)halogenometall-Verbindungen und der sich anschließenden Hydro- bzw. Thiolyse zu den im freien Zustand unbekannten Phosphinigen bzw. Thiophosphinigen Säuren[32]. Hierzu sollten sich vor allem Komplexe des Molybdäns und Wolframs eignen, da entsprechende Chrom-Derivate des Typs η^5-$C_5H_5Cr(CO)_3X$ thermisch zu instabil sind[33]. Neben der Thiolyse von η^5-$C_5H_5M(CO)_2(PR_2Cl)X$ wurde auch versucht, durch direkte Einwirkung von $SP(H)(CH_3)_2$ auf η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ (M = Mo, W) zu Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen zu gelangen. Eigentliches Ziel der Untersuchungen war die Synthese von Metall-Komplexen mit zwei funktionellen Gruppen des Typs

$$\eta^5\text{-}C_5H_5(CO)_2M(X)\text{—}P(AH)(CH_3)_2$$

(M = Mo, W; X = Cl, Br, I
A = O, S)

Bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Einwirkung von Basen erhält man bekanntlich anorganische Heterocyclen mit Metall-Phosphor-Chalkogen-Metall-Bindungen[34-37], welche sich für Cycloadditionen mit aktivierten Alkinen eignen[38]. Andererseits konnten die Phophinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrM(PR_2OH)$ M = Mn, Re; R = CH_3, C_6H_5) durch starke Reduktionsmittel in anionische Spezies mit zwei nukleophilen Zentren überführt werden[39]. Ihre Umsetzung mit α,ω-disubstituierten Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten)[40] eröffnete einen neuen, allgemein anwendbaren Zugang für Metallacycloalkane verschiedener Ringgröße[41-47]. Solche Heterocyclen spielen häufig als reaktive Zwischenprodukte bei übergangsmetallkatalysierten Reaktionen eine Rolle[48-50].

ALLGEMEINER TEIL

I. Diphenylphosphanselenid-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Für die Substitution von Kohlenmonoxyd in den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe stehen drei generelle Verfahren zur Auswahl.

a. Thermische Methode[51)]

Dieser Weg verlangt Temperaturen um 130°C (für Chrom und Wolfram z.B. siedendes Toluol), da für die Spaltung der Metall-Kohlenoxid-Bindung bei Chrom und Wolfram ca. 170 kJ/mol[52)] notwendig sind. Die Mo-C-Bindungsenergie liegt mit 130 kJ/mol[52)] deutlich niedriger. Ungünstig wirken sich aber in allen drei Fällen Mehrfachsubstitutionen und die Bildung von Zersetzungsprodukten aus.

b. Direkte photochemische Methode[53)]

Hierbei werden die miteinander reagierenden Stoffe in Lösung gemeinsam bestrahlt. Dieses Verfahren scheidet für Liganden, die gegen UV-Licht instabil sind, aus.

c. Indirekte photochemische Methode[53)]

In einem als Lewis-Base fungierenden Lösungsmittel, wie THF, wird $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) einer Photolyse ausgesetzt und die dabei entstehenden $M(CO)_5$-Reste durch das Solvens abgesättigt. In der folgenden Dunkelreaktion verdrängt der zugegebene Ligand wegen seiner stärkeren Lewis-Base-Eigenschaften das Lösungsmittel und bildet den gewünschten Komplex.

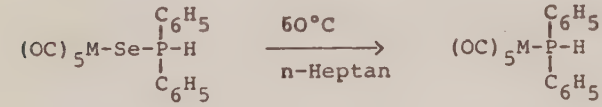
Dieser photochemisch erzwungene S_N1-Mechanismus[54] hat sich besonders bei Reaktionen mit sekundären Phosphansulfiden bewährt. Die weitere Umsetzung speziell der Zwischenverbindung $(OC)_5MTHF$ (M = Cr, Mo, W) erfolgt bei 10°C in THF-Lösung mit dem sekundären Phosphanselenid gemäß:

$$(OC)_5MTHF + SePH(C_6H_5)_2 \xrightarrow[10°C]{THF} (OC)_5M\text{-}Se\text{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}}\text{-}H + THF \quad (3)$$

(M = Cr, Mo, W)

Aus den relativ breiten Schmelzintervallen läßt sich erkennen, daß die analysenreinen Substanzen beim Fusionsvorgang chemischen Veränderungen unterworfen sind. Die sich während der Schmelze zersetzenden orangegelben Verbindungen halten ebensowenig einer Sublimation stand. Ihre Löslichkeit steigt mit der Polarität des Solvens. Gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit sind sie labil, lassen sich aber unter Stickstoff monatelang aufbewahren. Dies ist verständlich, da die Stabilität der Metall-Chalgogen-Bindung in der Reihe O < S < Se zunimmt.
Nach früheren Erfahrungen über das Isomerisierungsverhalten sekundärer Phosphansulfide und -oxide[28,30,55] werden durch Erwärmen der S- und O-Isomeren in Lösung die P-gebundenen Isomeren gebildet. Im Gegensatz dazu und im Einklang mit den Untersuchungen von E. LINDNER und B. SCHILLING[30] zur Darstellung eines phosphorverbrückten Selen-Komplexes führten die Versuche zu anderen Ergebnissen. Schon bei gelindem Erwärmen in n-Heptan (oder anderen, Protonen enthaltenden Lösungsmitteln) erfolgt Abspaltung von grauem, elementarem Selen. Nach weiterem Erhit-

zen der Reaktionslösung auf 60-80°C entzieht das reaktive Selen dem Lösungsmittel Protonen und entweicht als H_2Se. Als Reaktionsprodukt erhält man neben Zersetzungsprodukten $(OC)_5MP(C_6H_5)_2H$, also ein phosphorverknüpftes Derivat, das vermutlich nach dem Schema



$$(OC)_5M\text{-}Se\text{-}P(C_6H_5)_2\text{-}H \xrightarrow[\text{n-Heptan}]{60°C} (OC)_5M\text{-}P(C_6H_5)_2\text{-}H + Se \qquad (4)$$

$$Se + C_7H_{16} \longrightarrow H_2Se + C_7H_{14} \qquad (M = Cr, Mo, W)$$

gebildet wird. Bei Verwendung von protonenfreiem Lösungsmittel wie CCl_4, beobachtet man nur Selenabspaltung. Das Edukt läßt sich nach eineinhalbstündigem Erhitzen IR- und NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisen.

Den auf diesem Wege dargestellten Diphenylphosphan-Komplex kann man einfacher und mit besseren Ausbeuten durch direkte Umsetzung von $M(CO)_6$ mit $(C_6H_5)_2HP$ synthetisieren[56].

In Tabelle 1 sind einige charakteristische Eigenschaften der Se-Isomeren und der Diphenylphosphan-Komplexe vergleichend gegenübergestellt.

Tab. 1. Einige charakteristische Eigenschaften von $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ und $(OC)_5MPH(C_6H_5)_2$ (M = Cr, Mo, W)

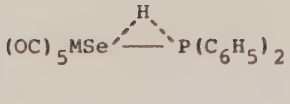
Verbindung	Schmelz- bzw. Zers.-Pkt. [°C]	Farbe
$(CO)_5CrSeP(H)Ph_2$	63-68	orangegelb
$(CO)_5MoSeP(H)Ph_2$	70-75	hellgelb
$(OC)_5WSeP(H)Ph_2$	78-83	gelb
$(CO)_5CrP(H)Ph_2$	55-65	hellgelb
$(OC)_5MoP(H)Ph_2$	73-75	farblos
$(OC)_5WP(H)Ph_2$	90-92	farblos

Der monomere Aufbau der Verbindungen geht aus osmometrischen Molmassebestimmungen und den Massenspektren hervor.

II. Diskussion der spektroskopischen Daten

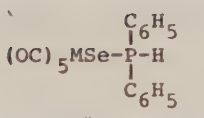
1. Infrarot-Spektren

In Tab. 2 sind einige typische IR-Frequenzen der Phosphanselenid-Komplexe $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ (M = Cr, Mo, W) vergleichend gegenübergestellt. Da im IR die Se-H- und P-H-Valenzschwingungen im selben Erwartungsbereich liegen[57], läßt sich ohne Kenntnis der ^{1}H-Kernresonanz-Spektren keine endgültige Entscheidung zwischen den möglichen Strukturen



A

oder



B

treffen. Allerdings ist in allen drei IR-Spektren eine wenig intensive Doppelbande bei 2360 und 2350 cm^{-1} zu beobachten, welche auch der freie Ligand in seiner eindeutig festgelegten Seleno-Form, $R_2P \overset{Se}{\underset{H}{=}}$, für eine P-H-Schwingung aufweist[57].

Tab. 2. Einige charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Selen-Isomeren $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ (M = Cr, Mo, W), sowie von $SePH(C_6H_5)_2$[57]

$Ph_2P(H)Se$	$(OC)_5CrSeP(H)Ph_2$	$(OC)_5MoSeP(H)Ph_2$	$(OC)_5WSeP(H)Ph_2$	Zuordnung
In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	
2360 s	2360 s	2360 s	2360 s	ν (P-H)
2328 s	2350 s	2350 s	2350 s	
	In CCl_4	In n-Hexan	In CCl_4/THF	
	2063 m	2075 m	2069 m	ν (C-O)
	1981 s	1987 m	1978 m	
	1948 sst	1950 sst	1942 sst	
	1930 sst	1938 sst	1928 sst	
	1915 st	1915 st	1912 st	

Fortsetzung von Tab 2.

$Ph_2P(H)Se$	$(OC)_5CrSeP(H)Ph_2$	$(OC)_5MoSeP(H)Ph_2$	$(OC)_5WSeP(H)Ph_2$	Zuordnung
KBr	KBr	KBr	KBr	
	2080 m	2085 m	2087 m	ν (C-O)
	1978 st	1973 st	1980 st	
	1948 sst	1945 sst	1958 sst	
	1940 sst		1945 sst	
	1912 sst	1925 sst	1935 sst	
	1868 sst	1878 sst	1868 sst	
700 st	700 s-m	702 s-m	701 s-m	$\nu_{as}(PC_2)$
687 sst	690 m	691 m	690 m	$\nu_s(PC_2)$
	670 m	608 m	598 m	(M-C-O)
	655 st	597 st	585 m	
555 st	517 m	518 m	515 m	ν (P-Se)

Die C_{4v}-Symmetrie der $M(CO)_5$-Gruppierung, die zu drei im 5µ-Bereich liegenden IR-aktiven Banden der Rassen $\Gamma = 2\ A_1 + E$ führen müßte, wird durch den aus der C_4-Achse ragenden nichtlinearen $Ph_2P(H)Se$-Liganden erniedrigt. Die entartete Streckschwingung der vier äquatorialen CO-Gruppen ist aufgrund der gestörten Symmetrie in zwei intensive Absorptionen aufgespalten. Aus dem gleichen Grund erscheint im Spektrum die eigentlich IR-verbotene B_1-Schwingung mit schwacher bis mittlerer Intensität. Die der Streckschwingung der zum Liganden transständigen CO-Gruppe entsprechende A_1-Bande, kann als qualitatives Maß für die π-Akzeptoreigenschaften des Phosphanselenids

angesehen werden. Die Intensitätsreihenfolge der Absorptionen und ihre relativ langwellige Lage ist charakteristisch für Komplexe, an deren Koordinationszentrum ein Ligand direkt über ein Chalkogen gebunden ist[58,59].

$(OC)_5CrSePH(C_6H_5)_2$ $(OC)_5MoSePH(C_6H_5)_2$ $(OC)_5WSePH(C_6H_5)_2$

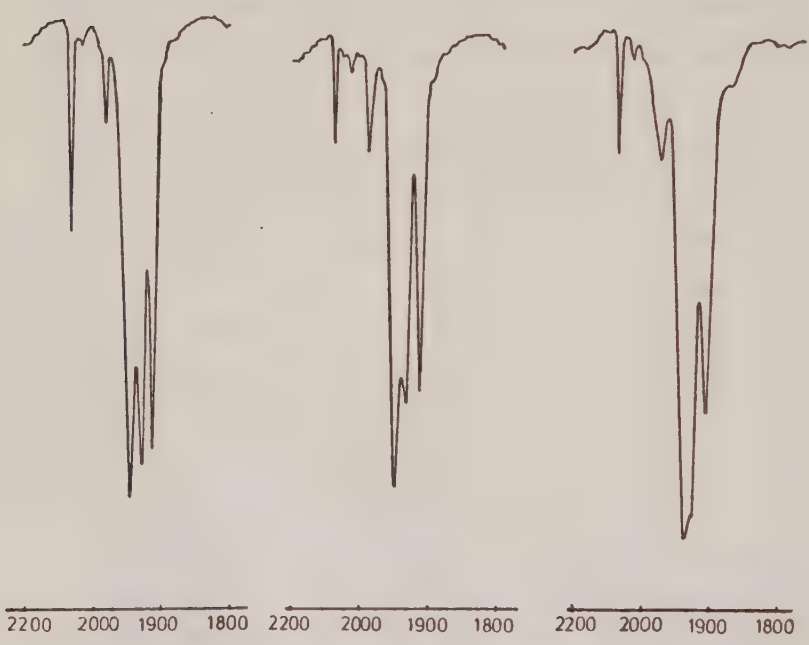
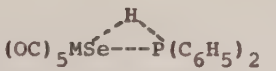


Abb. 1. IR-Spektren im 5µ-Bereich der Se-Isomeren $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ (M = Cr, Mo, W)

Erwartungsgemäß wird die P-Se-Valenzschwingung bei Komplexierung um ca. 40 cm^{-1} langwellig verschoben, entsprechend einer Abnahme der Bindungsordnung durch den elektronegativen Rest des Metallcarbonyls.

2. ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus ^{1}H-NMR-Versuchen der von E. LINDNER und B. SCHILLING[30] synthetisierten Phosphanselenid-Komplexe der VII. Nebengruppe, läßt sich das Proton der Verbindungen $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ (M = Cr, Mo, W) ^{1}H-NMR-spektroskopisch sehr gut nachweisen. Wie bei den Diphenylphosphan-Komplexen der gleichen Metall-Reihe erscheint ein charakteristisches P-H-Dublett mit einer großen Kopplungskonstanten von etwa 476 Hz. Damit scheidet die theoretisch denkbare Form



aus.

In $CDCl_3$ ist eine geringe Tieffeldverschiebung der Signale gegenüber dem freien Liganden festzustellen, da die Nachbarschaft der elektronegativen $(OC)_5M$-Gruppen eine Entschirmung der Protonen bewirkt. Diese Tieffeldverschiebung ist bei Chrom am stärksten ausgeprägt und macht ca. 0,8 ppm aus. In umgekehrter Reihenfolge nehmen die Kopplungskonstanten J_{P-H} um jeweils 2 ppm zu.

In Tab. 3 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Diphenylphosphanselenid-Komplexe und die des freien Liganden vergleichend aufgeführt.

Tab. 3. Chemische Verschiebung δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J(in Hz) der Verbindungen $(OC)_5MSeP(H)Ph_2$ (M = Cr, Mo, W) und $SeP(H)Ph_2$ (in $CDCl_3$; int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen $-C_6H_5$	$-P-H$	Kopplungskonstanten J_{P-H}
$(OC)_5CrSeP(H)Ph_2$	7,56	7,48	472
$(OC)_5MoSeP(H)Ph_2$	7,08	6,92	474
$(OC)_5WSeP(H)Ph_2$	7,10	6,94	476
$SeP(H)Ph_2$	6,48	6,62	456

Abb. 2 verdeutlicht noch einmal das Aufspaltungsmuster der P-H-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum.

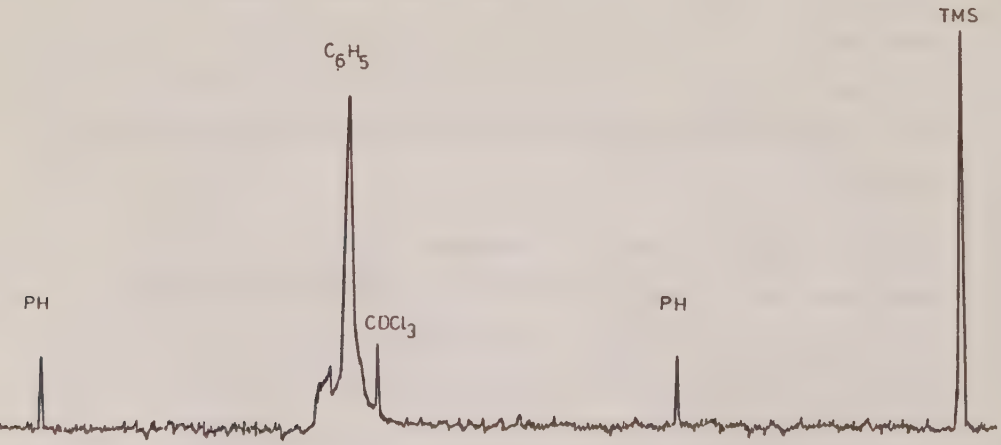


Abb. 2. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_5CrSePH(C_6H_5)_2$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

In den ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren der Komplexe $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ (M = Cr, Mo, W) beobachtet man jeweils ein Signal, welches um etwa 7 ppm im Vergleich zum freien Liganden nach tieferem Feld verschoben ist. Die schwache spezifische Wirkung des Metalls läßt sich durch dessen relativ große Distanz zum Phosphor erklären, wobei sich Selen als Einflußbarriere erweist. Die Entschirmung des Phosphors muß demnach als eine Folge der σ-Donorfunktion des Selens, d.h. als diamagnetischer Effekt, betrachtet werden.

In Abb. 3 sind die ^{31}P-^{1}H- und ^{31}P-^{77}Se-gekoppelten NMR-Spektren der Phosphanselenid-Komplexe aufgezeichnet. In diesen findet sich die große P-H-Aufspaltung mit $J_{P-H} \approx 475$ Hz wieder, zusätzlich erkennt man die Se-Kopplungskonstante mit $J_{P-Se} \approx 104$ Hz.

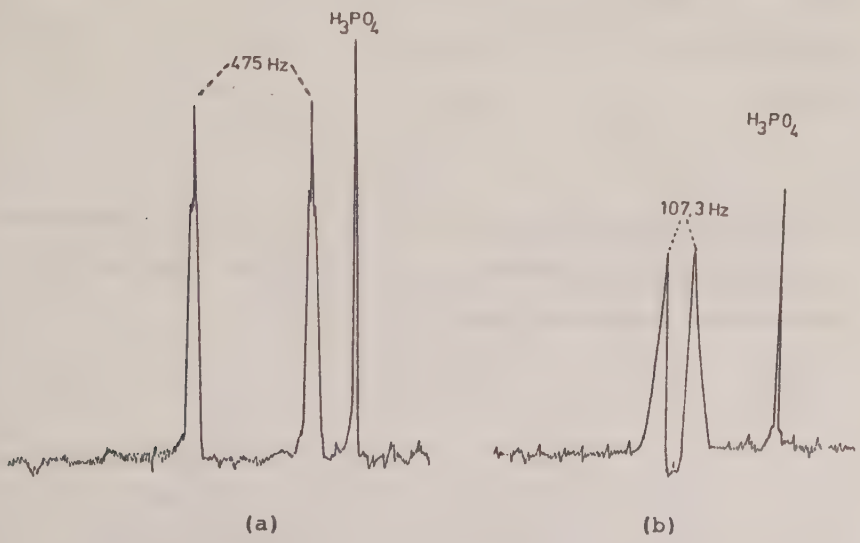


Abb. 3. ^{31}P-^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung $(OC)_5CrSeP(H)Ph_2$ (a) und ihr ^{31}P-^{77}Se-NMR-Spektrum (b)

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ (M = Mo, W) und von $SePH(C_6H_5)_2$ [57] sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen δ(in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) in den ^{31}P-NMR-Spektren der Verbindungen $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$ (M = Cr,Mo, W) und $SePH(C_6H_5)_2$ [57] (in CH_2Cl_2, ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen	Kopplungskonstanten	
		J_{P-H}	J_{P-Se}
$(OC)_5CrSeP(H)Ph_2$	11,10	475	107,3
$(OC)_5MoSeP(H)Ph_2$	12,05	475	104,4
$(OC)_5WSeP(H)Ph_2$	12,93	479	101,5
$SeP(H)Ph_2$	5,64	460	740,0

Auffällig ist die stark verkleinerte ^{31}P-^{77}Se-Kopplungskonstante im komplexierten Liganden, die durch den verringerten Doppelbindungsanteil zu erklären ist.

III. A) Aufbau und Stabilisierung der Dimethylphosphinigen Säure am Komplexrumpf η^5-$C_5H_5M(CO)_2X$- (M = Mo, W; X = Cl, Br, I)

1. Das Verhalten von Chlordimethyl- und Chlordiphenylphosphan gegenüber η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I)

Kohlenmonoxid läßt sich in Metallcarbonyl-Komplexen prinzipiell nach den in I. beschriebenen Verfahren durch einen Donor-Liganden ersetzen. Die von W. STROHMEIER et al.[54,60,61] entwickelten direkten und indirekten photochemischen Methoden fanden aus folgenden Gründen keine Anwendung:

a) wegen der Photolyse-Empfindlichkeit des Liganden mußte auf die gemeinsame Bestrahlung in Lösung verzichtet werden. Außerdem rufen photochemische Substitutionen von η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) mit Vb-Donorliganden eine typisch andere Produktverteilung als die thermische Reaktion hervor[62]. Ionische Verbindungen wie $[\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2L_2]^+ X^-$ (L = $P(C_2H_5)_3$, $(P(C_6H_5)_3$ oder L_2 = diphos) werden bevorzugt gebildet; ebenso häufig entstehen disubstituierte, neutrale Komplexe wie η^5-$C_5H_5Mo(CO)(L)_2Cl$ (L = $P(C_2H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$[63-65].

b) Wenn η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) mit langwelligem Licht ($\lambda \approx 400$ nm) bestrahlt wird, entsteht in polaren Lösungsmitteln wie DMSO, Pyridin, THF etc. unter Abspaltung von 2 mol CO das Dimere $[\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2Cl]_2$[66].

In unpolaren Solventien läuft die Reaktion überhaupt nicht ab; bei kürzeren Wellenlängen d.h. $\lambda \approx 80$ nm bildet sich in polaren Mitteln ein kurzlebiges Zwischenprodukt, auch eine dimere Spezies, bei welcher ein CO-Molekül durch das Lösungsmittel ersetzt wurde.

Letztlich erwies sich zur Darstellung monosubstituierter, kovalenter Verbindungen die thermische Umsetzung[62,64-71] als geeignet. Dabei werden Metallcarbonyl und Ligand in einem individuellen Lösungsmittel zwei bis 48 Stunden (in Einzelfällen sogar 14 Tage) unter Rückfluß erhitzt. Auch hier kann es durch ungünstige Reaktionsbedingungen zur Bildung eines ionischen oder disubstituierten Komplexes kommen. Art und Umfang von unerwünschten Nebenprodukten richtet sich außer den oben beschriebenen Parametern nach der Basizität und dem π-Akzeptorvermögen des eintretenden Liganden, sowie nach der Wahl des Zentralmetalls und des spezifischen Halogens.

1.1. Chlordimethylphosphan-Komplexe

Gibt man zu η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) in einem passenden Lösungsmittel (thiophenfreies Benzol, n-Heptan oder Toluol stöchiometrische Mengen von $P(CH_3)_2Cl$, so wird gemäß

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_3X + ClP(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{Lsgm.}} \eta^5\text{-}C_5H_5(OC)_2M\text{-}P(CH_3)_2Cl \qquad (5a)$$

(M = Mo, W; X = Cl, Br, I)

ein Kohlenmonoxid-Ligand substituiert. Daneben entstehen in wechselndem Ausmaß farblich hellere Verbindungen, die wasserlöslich sind und IR-spektroskopisch als ionische Komplexe identifiziert werden konnten[64]. Zu lange Reaktionszeiten und -temperaturen führen im Fall von Molybdän leicht zu disubstituierten Produkten und fördern die Zersetzung aller beteiligten Stoffe.

Wie begleitende IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, wird bei Raumtemperatur noch nach Tagen kein CO abgespalten. η^5-$C_5H_5M(CO)_3$-Komplexe (M = Mo, W), die Chlor als Halogen enthalten, werden bei 80°C in Benzol optimal umgesetzt. Da in der Reihe Cl > Br > I[62] und Mo ≫ W[72] die Reaktionsgeschwindigkeiten gemäß Gl. (5) parallel mit dem Anwachsen von ΔH^* abnehmen[73,74], muß für Brom- und Iod-Komplexe ein höher siedendes Lösungsmittel verwendet werden, um Zersetzungsprodukte einzuschränken. Trotz dieser Maßnahme bildet sich im Fall von η^5-$C_5H_5M(CO)_3I$ (M = Mo, W) nach etwa 10 Tagen ein Gleichgewicht aus, welches ungefähr zu 60 % auf der Seite des zu erwartenden Reaktionsproduktes liegt. Ein Ligandenüberschuß oder der Zusatz eines polareren Lösungsmittels haben auf den Gleichgewichtszustand keine Auswirkung. Aufgrund der sehr ähnlichen Fließgeschwindigkeiten von Ausgangs-, Neben- und Endprodukten konnte η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]I$ säulenchromatisch nicht isoliert werden; ebensowenig gelang eine saubere Umkristallisation aus Petrolether.

Mit Ausnahme dieser Verbindung lassen sich alle übrigen Metall und Halogen variierten Phosphan-Komplexe aus siedendem n-Hexan umkristallisieren und in Form orange bis rotbrauner Quader ge-

winnen.

Die Substitution von CO durch Chlor(diphenyl)phosphan in Halogenometallcarbonyl-Komplexen gemäß

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_3Cl + ClP(C_6H_5)_2 \xrightarrow[-CO]{\text{Benzol}} \eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl \quad (5b)$$

(M = Mo, W)

benötigt etwa die gleichen Reaktionszeiten wie bei der entsprechenden Methylverbindung. In dieser Reihe wurden allerdings nur die Chlor enthaltenden Diphenylphosphan-Komplexe synthetisiert und zu den analysenreinen Produkten analog zu den Methylverbindungen aufgearbeitet. Die Brom- und Iod-Homologen setzen sich auch nach einwöchigem Erhitzen unter Rückfluß in Toluol nur unvollständig um und liefern ein zähflüssiges, teeriges Gemisch, das nicht untersucht wurde. Bemerkenswert ist, daß entsprechende Chrom-Verbindungen bisher unbekannt sind. Die Oxidations- und Thermolabilität des Hydrids $\eta^5\text{-}C_5H_5Cr(CO)_3H$[75,76] setzt sich bei den halogenierten Komplexen und deren Phosphan-Derivaten in verstärktem Maße fort. Das in der Literatur nicht beschriebene $\eta^5\text{-}C_5H_5Cr(CO)_3Cl$ konnte säulenchromatisch als orangegelbe Zone isoliert werden, verfärbte sich allerdings schon während der sofort folgenden IR-Messung blaugrün.

1. 2. Eigenschaften der Chlorphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$(PR_2Cl)X$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X = Cl, Br, I

Die intensiven Farben der Kristalle reichen von orange bis dunkelrot und hängen von der Größe und dem Lichteinfall ab. Im trockenen Zustand sind sie unter N_2-Inertgasatmosphäre unbegrenzt haltbar, verfärben sich jedoch an feuchter Luft nach einigen Stunden unter Zersetzung dunkelblau. Diese "blauen Oxyde" werden in der Literatur als Molybdän- bzw. Wolframblau[77] bezeichnet und erhalten sowohl Oxid- als auch Hydroxidgruppen. Das Metall liegt in den Zersetzungsprodukten in der mittleren Oxidationszahl von 5,5 vor[77].

Eine Sublimation der Chlorophosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$[P(CH_3)_2CL]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) im Hochvakuum ist bei ca. 100°C zwar möglich, jedoch wegen der bei höheren Temperaturen allgemein wachsenden Instabilität als Reinigungsmethode schlecht durchzuführen. Die Löslichkeit der Verbindungen nimmt mit der Polarität des organischen Solvens zu und ist stark temperaturabhängig; diese Eigenschaft erleichtert die Umkristallisation aus heißen gesättigten Kohlenwasserstoffen, in denen sie sich bei Zimmertemperatur nur mäßig lösen. Die scharfen Schmelzpunkte liegen je nach Metall und Halogen zwischen 94 und 133°C.

Einen Überblick über die chrakteristischen Eigenschaften der Chlorphosphan-Komplexe gibt Tab. 6.

Tab. 6. Einige charakteristische Eigenschaften von η^5-$C_5H_5M(CO)_2(PR_2Cl)X$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X = Cl, Br, I), (η^5-C_5H_5 = Cp)

Verbindung	Schmelzpunkte [°C]	Farbe
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$	108	rot
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$	105	orangerot
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Br$	110	dunkelrot
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Br$	106	orangerot
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]I$	94	rotbraun
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]I$	---	rotbraun
$CpW(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$	133	ocker
$CpMo(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$	120	orange

1. 3. Diskussion der Darstellung der Chlorphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2(PR_2Cl)X$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X = Cl, Br, I)

Kinetische Untersuchungen an Tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-halogeno-molybdän-Verbindungen mit zahlreichen Nucleophilen[73,74] haben ergeben, daß die Substitution dieser Systeme bis auf wenige Ausnahmen[78] Reaktionen 1. Ordnung darstellen. Demnach hängen deren Reaktionsgeschwindigkeiten nur von der Art und Konzentration der Carbonyle, nicht aber von jener der einzuführenden Liganden ab:

$$\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl + L \longrightarrow \eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_2LCl + CO \quad (6)$$

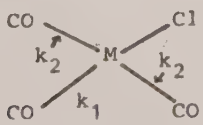
$$v = k_1 \cdot \eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl$$

In Übereinstimmung damit weisen die positive Aktivierungsentropie[73] und die Unabhängigkeit der Lösungsmittelwahl auf einen S_N1-Mechanismus hin. Damit stellt die dissoziative Abstraktion eines CO-Liganden den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar:

$$\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl \xrightarrow[-\,CO;\ k_1]{\text{langsam}} \eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_2Cl \xrightarrow[+\,L;\ k_2]{\text{schnell}}$$

$$\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_2LCl$$

Die Leichtigkeit, mit der sich Kohlenmonoxid thermisch eliminieren läßt, ist allein für die Umsetzungsgeschwindigkeit verantwortlich. Der Bindungsbruch im Ausgangsmaterial nimmt deutlich mit dem Halogenatom X in der Reihe $Cl > Br > I$ ab[62]. Da Halogene im Vergleich zu Carbonyl-Liganden schwächere π-Akzeptoren darstellen, ist die dem Halogen gegenüberliegende CO-Gruppe stärker mit dem Zentralmetall verknüpft als die beiden übrigen diagonal zueinanderstehenden CO-Liganden[79]. Die Abtrennung eines CO-Moleküls würde in erster Linie von einem der zueinander trans-ständigen CO-Gruppen erfolgen.



$k_1 > k_2$

k = Kraftkonstanten

(In umgekehrter Reihenfolge verhalten sich die Kraftkonstanten der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung).
Abgesehen von diesen sterischen Betrachtungen bewirkt das am geringsten elektrophile, aber stark polarisierbare Iod die höchste Elektronendichte am Metall und somit die stärkste Metall-Kohlenstoff-π-Rückbindung.

$$M - C \equiv O \longleftrightarrow M = C = O$$

Die Bindungsverhältnisse liegen also mehr auf der rechten Seite der mesomeren Grenzstruktur. Über Brom zum Chlor gewinnt die polarisierte Form an Wahrscheinlichkeit, wobei die Mn-C-Doppelbindungsanteile in der gleichen Reihenfolge abnehmen[80].
Selbstverständlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit k auch von der Temperatur abhängig und steigt mit deren Erhöhung.
Auffällig ist, daß Wolfram-Komplexe weit drastischere Reaktionsbedingungen verlangen als die entsprechenden Molybdän-Verbindungen. Die ungewöhnlich starke W-C-Bindung wird der Lanthaniden-Kontraktion zugeschrieben[72].
Aus diesem Grund werden von Wolfram-Komplexen keine disubstituierten Derivate erhalten, während die Molybdän-Homologen hierzu eine weit größere Tendenz aufweisen[81,82].
An dieser Stelle soll auch noch auf das Problem der cis-trans-Isomerie bei Cyclopentadienylmetall-Komplexen und deren intramolekularen Umwandlung eingegangen werden.

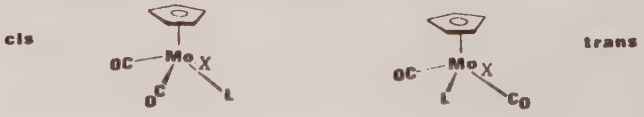


Abb. 4. Die isomeren η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2LX$-Komplexe

J. F. FALLER und A. S. ANDERSON[83] erforschten am Beispiel von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2LR$ (L = PPh_3, $P(n\text{-But})_3$, $PMePh_2$, $P(OMe)_3$, $P(OPh_3)_3$; X = H, $PhCH_2$, Cl, Br, I) durch Kombination mehrerer NMR-Techniken die kinetischen und thermodynamischen Parameter der cis/trans-Barriere. Dabei wurde festgestellt, daß die für das cis/trans-Verhältnis verantwortliche Gleichgewichtskonstante stark von R abhängt und für Halogene in der Reihe I < Br < Cl anwächst, während der Einfluß des Liganden zweitrangig ist.

Für die Umwandlung der geometrischen Isomeren wird eine zwischenzeitliche Annäherung der quadratisch pyramidalen Struktur an eine trigonale Pyramide mit dem Cyclopentadienyl-Ring an der Spitze vorgeschlagen. Abb. 5 zeigt die beiden möglichen Übergangszustände[84].

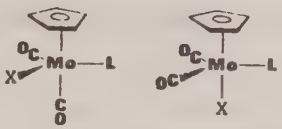


Abb. 5. Übergangszustände von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2LX$

Die Energiedifferenzen bewegen sich für die Halogene zwischen 92 und 109 kJ/mol und lassen sich verschiedenen Faktoren zuschreiben. So spielt außer R und L auch die Polarität und Temperatur des Solvens eine Rolle. Auch entscheidet die Stärke der Wechselwirkung zwischen R und L über die Konfiguration der Verbindung, die sich in cis-Komplexen naturgemäß wesentlich näher kommen. Daher ist z.B. für Iod die trans-Konfiguration favorisiert.

2. Das Verhalten der Chlorphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$(PR_2Cl)X$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X = Cl, Br, I gegenüber Basen

2.1. Umsetzung mit Wasser

In den Chlordimethylphosphan-Komplexen läßt sich die P-Cl-Bindung gemäß

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2\,[\,P(CH_3)_2Cl]X \quad + NH_3 + H_2O \xrightarrow[THF]{22°C} NH_4Cl + \quad (7a)$$

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2\,[\,P(CH_3)_2OH]\,X$$

M = Mo, W; X = Cl, Br)

erwartungsgemäß leicht hydrolysieren. Um die Hydrolyse zu beschleunigen und den frei werdenden Chlorwasserstoff zu binden, ist es notwendig, die Konzentration der Hydroxidionen zu erhöhen, indem man eine Base wie Triethylamin, Natriumhydroxid oder verdünnte Ammoniak-Lösung im Überschuß zusetzt. Insgesamt werden bei allen Hydrolyseprodukten mittlere bis gute Ausbeuten erhalten. Die getrockneten Verbindungen lassen sich am schonendsten bei Raumtemperatur aus einer Chloroform/n-Hexan-Mischung umkristallisieren. Ebenso kann man die in wenig Chloroform aufgenommenen Verbindungen säulenchromatografisch über Silikagel mit Chloroform als Fließmittel reinigen. Dabei zeichnen sich außer einer schwarzen, nicht laufenden Zersetzungszone zwei gut getrennte, intensiv rote Zonen ab, von denen die erste, schmalere als Edukt identifiziert wurde. Die zweite Fraktion enthält den gesuchten Hydroxyphosphan-Komplex.

Wie nach der geringeren Hydrolyse-Empfindlichkeit von $ClP(C_6H_5)_2$ im Vergleich zu $ClP(CH_3)_2$ zu vermuten war, dauert die alkalische Hydrolyse der Diphenylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$ erheblich länger. Trotz Erhöhung der Reaktionstemperatur und verstärktem alkalischen Milieu gemäß

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl + NaOH + H_2O \xrightarrow[THF]{50°C\ 48\ h} NaCl \quad (7b)$$

(M = Mo, W) $$+ \eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(C_6H_5)_2OH]Cl + H_2O$$

können im IR-Spektrum erst nach einigen Tagen entsprechende C-O-Streckschwingungen beobachtet werden. Die Produkte wurden nicht isoliert.

2.2. Eigenschaften der Hydroxyphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5(CO)_2$-$M[P(CH_3)_2OH]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br)

Die den Chlorphosphan-Komplexen farblich sehr ähnlichen, die Phosphinige Säure als Liganden enthaltenden Verbindungen bilden in konzentrierten Chloroform-Lösungen bei -30°C große dunkelrote Würfel aus. Bei Raumtemperatur sind sie im trockenen Zustand an der Luft mehrere Stunden stabil, färben sich jedoch alsbald blauschwarz, auch wenn sie später wieder unter Inertgas aufbewahrt werden. Bei höheren Temperaturen und besonders in Lösung tritt hingegen schneller Zersetzung ein. Polare und halogenierte Solventien stellen ausgezeichnete Lösungsmittel für Hydroxyphosphan-Komplexe

dar, während Petrolether auch beim Erhitzen ein recht schwaches Solvatationsvermögen zeigt.
Keine der Verbindungen läßt sich ohne Zersetzung sublimieren, so daß diese Reinigungsmethode nicht anwendbar ist. Die Schmelzpunkte sind gegenüber den Edukten etwas erhöht und liegen zwischen 109 und 135°C.

Tab. 7. Einige charakteristische Eigenschaften von η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br)

Verbindung	Schmelzpunkte [°C]	Farbe
η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$	130	dunkelrot
η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$	135	dunkelrot
η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Br$	109	braunrot

2. 3. Umsetzung mit Schwefelwasserstoff

Um aus dem Chlordimethylphosphan-Liganden in η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$[P(CH_3)_2Cl]X$ (M = Mo, X = Cl) die komplexstabilisierte Thiophosphinige Säure zu erhalten, liegt es nahe, sie entsprechend der basischen Hydrolyse durch Einleiten von H_2S in eine mit Triethylamin versetzte Lösung des Komplexes zu gewinnen:

$$\eta^5\text{-}C_5H_5(OC)_2Mo(Cl)P(CH_3)_2Cl + N(C_2H_5)_3 + H_2S \xrightarrow[22^\circ C]{THF} \eta^5\text{-}C_5H_5(OC)_2Mo(Cl)P(CH_3)_2SH + [HN(C_2H_5)_3]Cl \quad (8)$$

Ohne Zusatz einer Base verläuft die nucleophile Substitution des an Phosphor gebundenen Cl^--Ions durch SH^- nur äußerst langsam, so daß nach einstündigem Einleiten eines starken H_2S-Stroms höchstens 20 % umgesetzt sind. Auch bei längeren Reaktionszeiten werden kaum bessere Ausbeuten erzielt, da sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Das Dissoziationsgleichgewicht des Reagens liegt so weit auf der linken Seite

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + SH^- \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-},$$

daß erst ein Protonenakzeptor die Konzentration an Hydrogensulfid-Ionen genügend erhöht.

Der Thiophosphinigsäure-Komplex η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ läßt sich aus einem heißen Toluol/n-Hexan-Gemisch umkristallisieren und bei -30°C in Form kleiner orangeroter Nadeln gewinnen. Die Verbindung sublimiert ebenfalls nur unter Zersetzung und schmilzt bei 80°C; ihre Löslichkeit nimmt mit der Polarität des Lösungsmittels zu, besonders in halogenierten Solventien. Das Verhalten des Komplexes gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit ähnelt dem der Hydroxy-Verbindungen.

3. Das Verhalten von Dimethylphosphansulfid gegenüber η^5-$C_5H_5M(CO)_3Cl$ (M = Mo, W)

Eine weitere Möglichkeit, die Thiophosphinigsäure-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ (M = Mo, W) darzustellen, ergibt

sich durch direkte thermische Umsetzung von η^5-$C_5H_5M(CO)_3Cl$ (M = Mo, W) mit dem sekundären Phosphansulfid $(CH_3)_2P(H)S$ in siedendem Benzol nach

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_3Cl + (CH_3)_2P(H)S \xrightarrow[-\ CO]{\text{Benzol } 80^\circ C} \eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[SPH(CH_3)_2]Cl \quad (9$$

$$\xrightarrow{\text{Benzol } 80^\circ C} \eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$$

Aufgrund des vermutlich vorliegenden S_N1-Mechanismus sind die Reaktionszeiten für das S-isomere Zwischenprodukt mit jenen vergleichbar, welche bei der Reaktion mit Chlordiorganylphosphanen benötigt wurden; Molybdänverbindungen reagieren schnell im Vergleich zu ihren Wolfram-Homologen.
Die Isomerisierung zu den P-isomeren Komplexen vollzieht sich bei Temperaturen um 80°C beinahe gleichzeitig mit der vorangegangenen Substitution des CO-Liganden, so daß nach einer gewissen Reaktionsdauer beide Isomeren vorliegen. Wird die Umwandlungs-Reaktion des S-Isomeren vorzeitig abgebrochen, so ergeben die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, daß gleichzeitig drei verwandte Verbindungen (das trans-S-Isomere, das trans-P-Isomere sowie das cis-P-Isomere) in der Probelösung vorliegen (vgl. III B) 2.). Die Ausbeute des durch Thiolyse dargestellten Komplexes η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ ist derjenigen der durch direkte thermische Umsetzung mit $(CH_3)_2P(H)S$ entstandenen Komplexe (M = Mo, W) überlegen. So werden in einer Neben-Reaktion bei der thermischen Substitution einer CO-Gruppe durch Phosphansulfid die Protonen des Cp-Ringes angegriffen und abgebaut. (Der Verlust der C_5H_5-Protonen läßt sich im ^{1}H-NMR- und MS-Spektrum nachweisen.) Unter Ringzersetzung bilde

sich mit dem Schwefel des Liganden leicht am Geruch zu identifizierenden H_2S.

In der aus n-Hexan umkristallisierten Wolfram-Verbindung entstehen längliche rote Kristalle vom Schmelzpunkt 92°C. Disubstitutionsprodukte, wie sie bei Molybdän-Komplexen mit Dimethylphosphansulfid leicht vorkommen, werden bei den Wolfram-Homologen nicht beobachtet.

4. Das Verhalten der Hydroxyphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2$-$[P(CH)_3)_2OH]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br) gegenüber Lewis-Basen; Versuche zur Darstellung anorganischer Heterocyclen

Im eigenen Arbeitskreis wurde eine Methode zur Darstellung sechsgliedriger anorganischer Heterocyclen mit Metallen der VII. Nebengruppe entwickelt. Dabei läßt man überschüssige Base auf Chalkogenophosphinige-Säure-Komplexe einwirken, die über zwei funktionelle Gruppen verfügen. Das hier verfolgte Prinzip wurde nunmehr auch auf die bifunktionellen Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ ausgedehnt. Diesbezügliche Versuche liefen jedoch in eine völlig andere Richtung. Gibt man nämlich bei Raumtemperatur Triethylamin in die toluolische Lösung von η^5-$C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$ (M = Mo, W; X = Cl), so bilden sich nach

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X + N(C_2H_5)_3 \xrightarrow[22°C]{\text{Toluol}} \{\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2O]X\}^- \{HN(C_2H_5)_3\}^+ \quad (10)$$

(M = Mo, W; X = Cl)

nur die Ammoniumsalze.

Die oben beschriebene Reaktion bleibt hier also auf der Stufe eines ionischen Zwischenproduktes stehen.
Während die Umsetzungen mit Ammoniak und der Hünigschen Base nur IR-spektroskopisch kontrolliert wurden (vgl. Abb. 6), konnte $\{\eta^5\text{-}C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)O]CL\}^-\{HN(C_2H_5)_3\}^+$

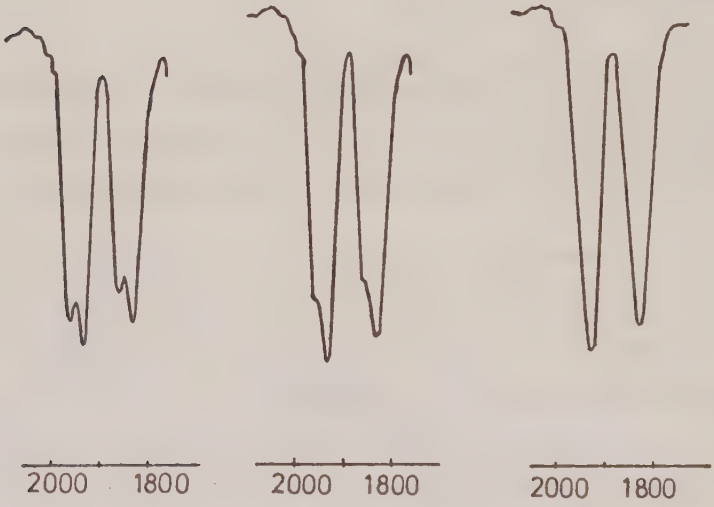
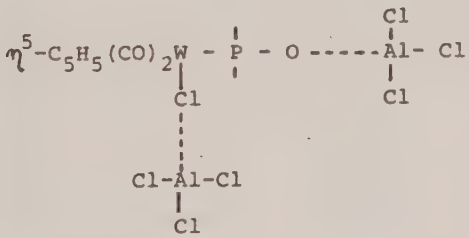


Abb. 6. Veränderung des 5 µ-Bereichs im IR-Spektrum eines Gemisches von $\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ mit NH_3; Zeitintervalle der Messungen: 15 Minuten

durch Umkristallisation in Ether und Kühlen auf -50°C isoliert werden. Man erhält ein feinkristallines, orangerotes Produkt, welches nicht sublimiert und bei ca. 155°C schmilzt. Wegen des salzartigen Charakters löst sich die Substanz kaum in unpolaren Solventien, jedoch sehr gut in polaren organischen Mitteln. Gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit verhält sich die Verbindung relativ resistent, so daß sie ei-

nige Minuten ohne Schutzmaßnahmen an der Luft gehandhabt werden kann.

Wegen der offensichtlich höheren Stabilität des Salzes mußten für die Synthese des gesuchten Heterocyclus $\{\eta^5\text{-}C_5H_5(CO)_2M[P(CH_3)_2O]\}_2$ drastischere Reaktionsbedingungen gewählt werden. Daher wurden hohe Temperaturen, sehr starke Basen wie Natriummethanolat und als "Halogenfänger" $AlCl_3$ eingesetzt, um den Abgang des Halogen-Liganden zu ermöglichen. Die beiden erstgenannten Maßnahmen führten aber zu nichtidentifizierbaren, hochschmelzenden Produktgemischen, während beim Zusatz einer Lewis-Säure wie $AlCl_3$ diese an beiden nucleophilen Zentren angreift.



III. B) Diskussion der spektroskopischen Daten

1. Infrarot-Spektren

Die Streckschwingung der beiden endständigen CO-Gruppen im 5 μ-Bereich stellt eine Sonde für den Ablauf der Substitution eines der drei CO-Liganden in $\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_3X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) durch den Chlorphosphan-Liganden dar. In den Spektren der chlordimethylphosphansubstituierten

Komplexe treten die zwei erwarteten CO-Banden der cis- bzw. trans-Verbindung in der Gegend von 1990 und 1890 cm^{-1} auf. Abb. 7 zeigt stellvertretend für diese Spezies das IR-Spektrum von η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$ und von η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ in CCl_4.

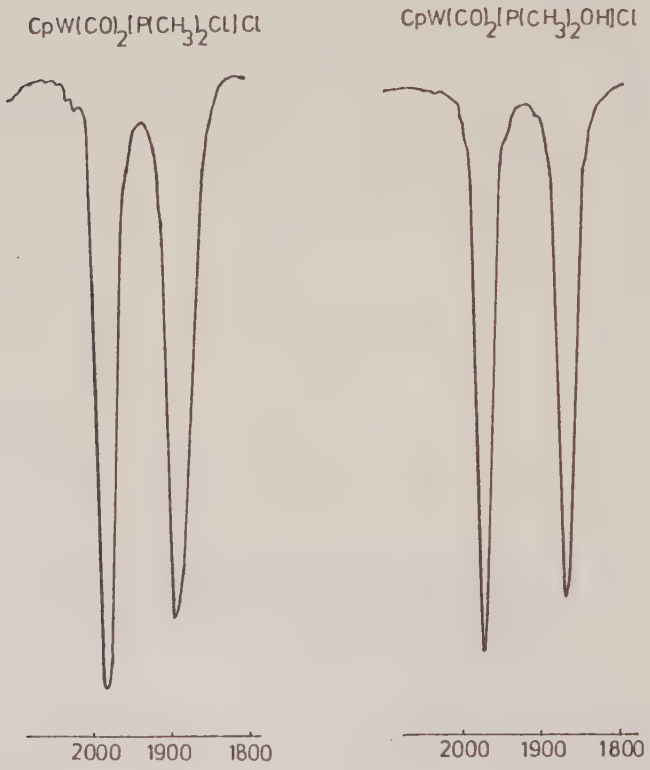


Abb. 7. IR-Spektren in CCl_4 von η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$ und η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ im 5μ-Bereich

Die bei tieferen Frequenzen erscheinende Bande für die antisymmetrische C-O-Streckschwingung zeigt bei allen Phosphan-Komplexen eine schwächere Intensität als diejenige der bei höheren Wellenzahlen auftretenden symmetrischen Streckschwingung. Dieses Absorptionsmuster deutet auf cis-Stellung der beiden CO-Gruppen hin[86]. Trotzdem könnte auch eine Mischung der cis/trans-Isomeren η^5-$C_5H_5M(CO)_2[PR_2X^1]X^2$ (M = Mo, W; X^1 = Cl, OH, SH; X^2 = Cl, Br, I) mit einem überwiegenden Anteil der cis-Konfiguration vorliegen, da sich die Banden genau überlagern.

Der Absorptionsbereich entspricht jenem bekannter Cyclopentadienyl-Komplexe der VI. Nebengruppe[63,67,83]. Einfluß auf die Lage vergleichbarer CO-Banden hat in geringem Maße das Halogen[62], wobei Brom-Derivate wenig kurzwelliger absorbieren als die Chlor-und Iod-Homologen. Deutlich stärker verschiebt sich ν(C-O) beim Austausch des Restes X^1 im komplexierten Liganden R_2PX^1. Ersetzt man Chlor in den Chlordimethylphosphan-Verbindungen durch weniger elektronenziehende Reste wie OH und SH, so beobachtet man eine langwellige Verschiebung um ca. 20 cm^{-1} (vgl. Abb. 7 und Tabn. 8 und 9). Die erhöhte G-Donor-Funktion des Liganden und die damit verbundene größere Elektronendichte am Metall erniedrigen die Bindungsordnung des Carbonyls und festigen andererseits die M-C-Bindung.

Zur Identifizierung der Chlor(dimethyl)phosphan-, Hydroxy-(dimethyl)phosphan- und Mercapto(dimethyl)phosphan-Komplexe dienen charakteristische Schwingungen, deren Frequenzen in Tabn. 8 und 9 aufgeführt sind.

Tab 8. Charakteristische Grundschwingungen (in cm^{-1}) in den IR-Spektren der Chlordimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) und der Chlordiphenylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$ (M = Mo, W), (C_6H_5 = Ph), (η^5-C_5H_5 = Cp)

$CpW(CO)_2Cl$ | $P(CH_3)_2Cl$	$CpMo(CO)_2Cl$ | $P(CH_3)_2Cl$	$CpW(CO)_2Br$ | $P(CH_3)_2Cl$	$CpMo(CO)_2Br$ | $P(CH_3)_2Cl$	$CpW(CO)_2I$ | $P(CH_3)_2Cl$	$CpW(CO)_2Cl$ | PPh_2Cl	$CpMo(CO)_2Cl$ | PPh_2Cl	Zuordnung
In Polyethylen	In Polyethylen	In Polyethylen	In Polyethylen	In KBr	In Polyethylen	In Polyethylen	
280 st	282 m	170 m	194 s-m		281 st	288 st	ν(M-Hal)
346 st	332 m	316 m	332 m		330 m	335 s	ν(M-Cp)
366 m	354 m	367 m	351 m		364 m	367 s	
442 st	440 st	441 st	438 st	445 st	422 st	426 st	ν(M-CO)
			458 st		440 st	435 st	
482 st	477 st	490 st	490 st	465 st	475 st	468 st	ν(P-Cl)
510 st	515 st	509 st	513 st	510 m	506 sst	505 st	δ(M-C-O)
538 m	547 m	540 st	545 st	542 m	515 sst	518 sst	
588 m	591 m	590 s	592 m	592 m	559 st	548 st	

In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	
825 m	825 m	835 m	820 m	830 m			$\rho(CH_3)$
909 m	910 m	905 m	903 m	902 m			
955 m	965 m	965 m	954 m	952 m			
1276 s	1283 s	1282 s	1280 s	1281 s-m			$\delta(CH_3)$ bzw.
1445 m	1425 m	1425 m	1425 m	1425 m	1420 m	1420 m	ν(C-C)
In CCl_4	In CCl_4	In CCl_4	In CCl_4	In CCl_4	In CCl_4	In CCl_4	
1894 st	1903 st	1884 st	1904 st	1894 st	1895 st	1909 st	ν(C-O)
1982 st	1993 st	1990 st	1992 st	1978 st	1977 st	1990 st	
In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	
2910 ss	2910 ss	2920 ss	2910 ss	2920 ss			$\nu_s(CH_3)$
							$\nu_{as}(CH_3)$
					3075 ss	3060 ss	$\nu(C\text{-}H)_{aromat.}$
3110 ss	3115 ss	3115 ss	3100 ss	3115 ss	3125 ss	3110 ss	$\nu(C\text{-}H)_{Cp.}$

Tab 9. Charakteristische Grundschwingungen (in cm^{-1}) in den IR-Spektren der Hydroxydimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br) und der Thiodimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ (M = Mo, W), (η^5-C_5H_5 = Cp; L^1 = $P(CH_3)_2OH$; L^2 = $P(CH_3)_2SH$)

$CpW(CO)_2L^1Cl$	$CpMo(CO)_2L^1Cl$	$CpMo(CO)_2L^1Br$	$CpW(CO)_2L^2Cl$	$CpMo(CO)_2L^2Cl$	Zuordnung
In Polyethylen	In Polyethylen	In Polyethylen	In KBr	In KBr	
272 st	274 st	188 m			ν(M-Hal)
368 st	368 m	368 m			ν(M-Cp)
382 st	380 st	378 st			
442 sst	435 sst	435 sst	435 m	470 m	ν(M-CO)
			440 m	490 m	ν(P-S)
513 st	520 st	517 st	520 m	511 m	δ(M-C-O)
539 st	548 st	550 st	538 m	542 st	
In KBr	In KBr	In KBr			
825 m	818 m	817 m	825 m	810 m	$\rho(CH_3)$
837 m	838 m	831 m	898 m	891 m	
925 m	920 m	918 m	925 m	896 m	
945 m	945 m	943 m		848 m-st	

1065 m	1080 m	1060 m			ν(P-OH)
1110 s-m	1110 s-m	1115 s-m			δ(PO-H)
1290 m	1285 m	1288 m	1282 s	1282 m	$\delta_s(CH_3)$
1305 m	1302 m	1304 m			
1425 m	1425 m	1427 m	1420 m	1420 m	$\delta_{as}(CH_3)$
In CCl_4	In CCl_4	In CCl_4	In CCl_4	In CCl_4	
1871 sst	1884 sst	1883 sst	1880 sst	1881 sst	ν(C-O)
1974 sst	1988 sst	1988 sst	1968 sst	1968 sst	
In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	In KBr	
			2370 ss	2381 ss	ν(PS-H)
			2420 ss	2420 ss	
2925 s	2918 s	2915 s	2915 s	2915 s	$\nu_s(CH_3)$
2990 s	2980 s	2980 s	2980 s	2975 s	$\nu_{as}(CH_3)$
3125 s	3118 s	3110 s	3115 s	3080 s	$\nu(C-H)_{Cp}$
3390 m	3350 m	3380 s			ν(PO-H)

Durch bestimmte Absorptionen, deren An- oder Abwesenheit eindeutig auf eine der beiden Verbindungen hinweisen, kann eine Umsetzung wie

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl \longrightarrow \eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_5[P(CH_3)_2OH]Cl$$

kontrolliert werden.

Im Vergleich zu den freien Liganden $ClP(CH_3)_2$ [87] und $ClPPh_2$ [88] ist ν(P-Cl) in den Komplexen geringfügig zu längeren Wellenlängen verschoben und wird als Bande starker Intensität im FIR-Bereich bei ca. 470 cm^{-1} beobachtet. In einigen FIR-Spektren bereitet die genaue Zuordnung von ν(P-Cl) allerdings Schwierigkeiten, da im gleichen Erwartungsbereich noch andere Schwingungen liegen.
Abb. 8 veranschaulicht die FIR-Spektren der Komplexe $\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2X]Cl$ (X = Cl, OH).

Die P-O-H-Deformations- und P-OH-Valenzschwingungen erscheinen im gleichen Bereich von etwa 1110 - 1080 cm^{-1}. Sie sind durch eine breite Absorptionsbande mittlerer bis starker Intensität gekennzeichnet und überlagern einander.
Die PO-H-Streckschwingung stellt eine breite

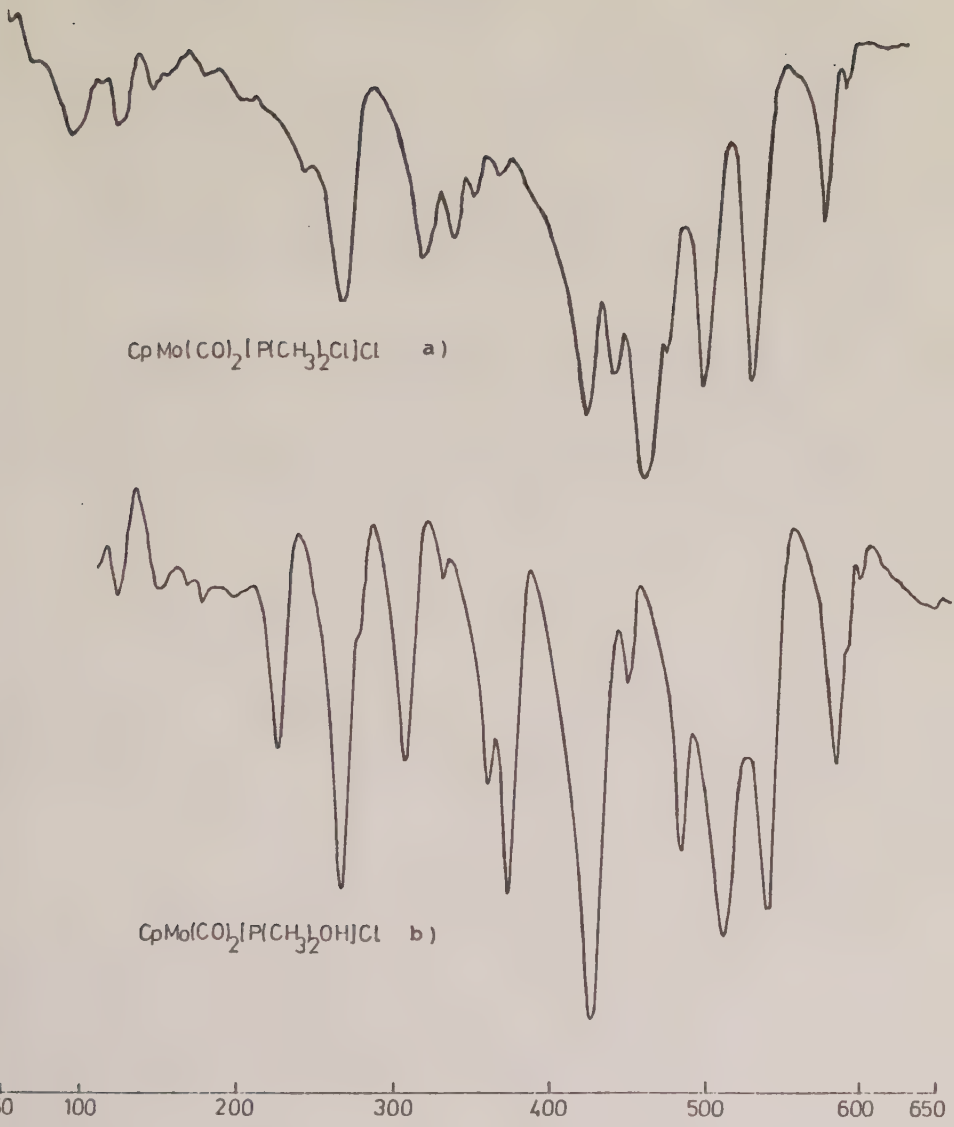


Abb. 8. FIR-Spektren der Komplexe η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2X]Cl$ (X = Cl (a), OH (b)), im Bereich von 150 - 650 cm^{-1} (in Polyethylen)

Absorption dar, die mit mittlerer Intensität zwischen 3350 und 3450 cm^{-1} auftritt.

Als Charakteristikum der Thiophosphinigsäure-Komplexe bietet sich in den Schwingungsspektren die S-H-Valenzschwingung an (vgl. Abb. 9 und Tab. 9). Diese mit sehr geringer Intensität erscheinende Bande liegt bei 2380 cm^{-1} und ist somit gegenüber ähnlichen Rhenium-Komplexen[30] um 20 cm^{-1} langwellig verschoben.

Stärker ausgeprägt ist die Absorption von ν(P-S); sie befindet sich bei ca. 460 cm^{-1} und ist damit um 130 cm^{-1} im Vergleich zum freien Liganden entsprechend der Abnahme der P-S-Bindungsordnung zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

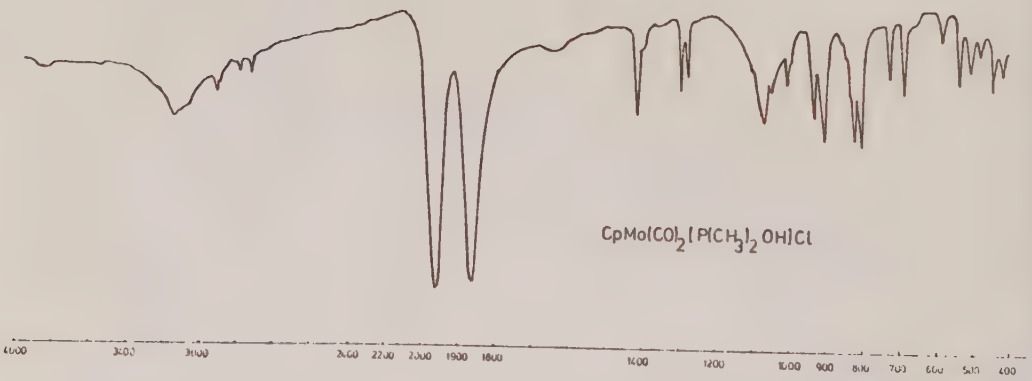


Abb. 9. IR-Spektrum von η^5-$C_5M_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1} (in KBr)

2. ^{1}H- und ^{31}P-Kernresonanz-Spektren

Tab. 10 enthält die ^{1}H-NMR-Daten der in Teil II A beschriebenen Komplexe, sowie die der freien Liganden $ClP(CH_3)_2$[87,88], $ClP(C_6H_5)_2$[89] und $(CH_3)_2P(H)S$[89].

Das Protonen-Signal von koordiniertem $ClP(CH_3)_2$ ist gegenüber dem des freien Liganden um ca. 0,3 - 1,2 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Diese Abweichung kann nicht allein auf den Übergang von drei- zu vierbindigem Phosphor zurückgeführt werden, da z.B. in den Komplexen $(OC)_5MP(CH_3)_2Cl$ (M = Cr, Mo, W)[90] nur eine Tieffeldverschiebung von 0,1 - 0,2 ppm beobachtet wird. Großen Einfluß hat ohne Zweifel der Halogen-Ligand durch sein π-Akzeptor-Vermögen, das die Elektrophilie des Komplexrumpfes η^5-$C_5H_5M(CO)_2$ hinsichtlich des Lewisbasischen Elektronenpaares am Phosphor erhöht. Infolgedessen zeigt der Iod-Komplex mit 2,65 ppm den höchsten Wert für die chemische Verschiebung. Durch den Elektronenmangel am Metall erfolgt eine schwächere Rückbindung am Phosphor und den damit verbundenen Methylgruppen, so daß die chemische Verschiebung einen Maßstab für die relative Elektronendichte am Phosphoratom darstellt.

Die Abnahme der P-C-H-Kopplungskonstanten des Dimethylchlorphosphans um etwa 2 Hz bei der Komplexbildung entspricht den Untersuchungen von MANATT et al.[91]. Diese ergaben, daß die P-C-H-Kopplungskonstante von Methylphosphanen positiv ist und mit zunehmendem s-Charakter in der P-C-Bindung stärker negativ wird bzw. abnimmt. Das bedeutet für $ClP(CH_3)_2$ eine Umhybridisierung[90] von p^3 in Richtung sp^3, die den s-Charakter in der P-C-Bindung erhöht.

Tab. 10. Chemische Verschiebungen δ(in ppm) und Kopplungskonstanten J(in Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren der Chlordimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I), der Hydroxydimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br), der Mercaptodimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ (M = Mo, W), des Triethylammoniumsalz-Komplexes $\{\eta^5$-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2O]Cl\}\{HN(C_2H_5)_3\}$ und der freien Liganden PR_2X (R = CH_3, C_6H_5; X = Cl, SH), (in $CDCl_3$), (int. Standard TMS) (η^5-C_5H_5 = Cp)

Verbindung	Chemische Verschiebungen					Kopplungskonstanten		
	P-CH_3		η^5-C_5H_5	C_6H_5	OH	J^1_{P-CH}	J^2_{P-CH}	$J_{C_5H_5}$
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$	2,27	2,38	5,68			8,0	7,0	
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$	2,19	2,22	5,50			7,6	7,3	
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Br$	2,28	2,35	5,58			8,8	6,4	
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Br$	2,20	2,29	5,40			7,6	7,6	
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]I$	2,55	2,65	5,56			9,0	7,9	
$CpW(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$			5,64	7,50 7,68				
$CpMo(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$			5,49	7,48 7,49				
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$	1,90	1,96	5,61		4,77	2,2	1,2	
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$	1,80	1,91	5,47		4,97	2,2	2,8	

$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Br$	1,89	1,94	5,44		4,95	1,8	1,2	
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$	2,00		5,53	5,54		12		
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$	1,88		5,36	5,37		11		1,5
$\{CpW(CO)_2[P(CH_3)_2O]Cl\}^-$ $\{HN(C_2H_5)_3\}^+$	1,76	1,86	5,48			1,5	1,7	1,0
$ClP(CH_3)_2$ [87,88]	1,62					8,7		
$ClP(C_6H_5)_2$ [89]						10,0		
$(CH_3)_2P(H)S$ [57]	1,80				7,35	14,0		
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ *	1,34	1,52	4,75		5,18	8,7	13,2	

* in Benzol-d_6

Die chemische Verschiebung der Protonen von $P(CH_3)_2$ verändert sich mit zunehmender Atommasse des an den Phosphor gebundenen Metalls nach niedrigerem Feld. Dieser Effekt wird oft in homologen Reihen von substituierten Methylverbindungen beobachtet[92], und läßt sich am einfachsten durch den sogenannten Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt der Substituenten deuten[93]. Dieser nimmt mit der Größe des Substituenten zu und bewirkt bei um mehr als eine Bindung entfernten Atomkernen stets negative chemische Verschiebungen.

Bei der Hydro- und Thiolyse der Chlordimethylphosphankomplexe nimmt die Elektronendichte am Phosphor geringfügig zu. Dadurch werden die Methylprotonen stärker abgeschirmt und das Resonanzsignal erscheint erwartungsgemäß bei höherem Feld. In Einklang damit erfährt das Anion $\{\eta^5\text{-}C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2O]Cl\}^-$ eine maximale Hochfeldverschiebung (vgl. Tab. 10).

Die Lage des OH-Signals, das als breiter Peak bei 4,9 ppm auftritt, wurde durch Behandeln der Probelösung mit D_2O bestätigt. Während das OH-Signal des Komplexes verschwindet, taucht das Signal des Wassers bei 4,6 ppm auf.

Da die Resonanz des S-H-Protons in den Thiophosphinigsäure-Komplexen in keinem Fall beobachtet werden konnte, liegen vermutlich bei Raumtemperatur intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vor, in denen das Proton zeitlich veränderliche Bindungsabstände eingeht.

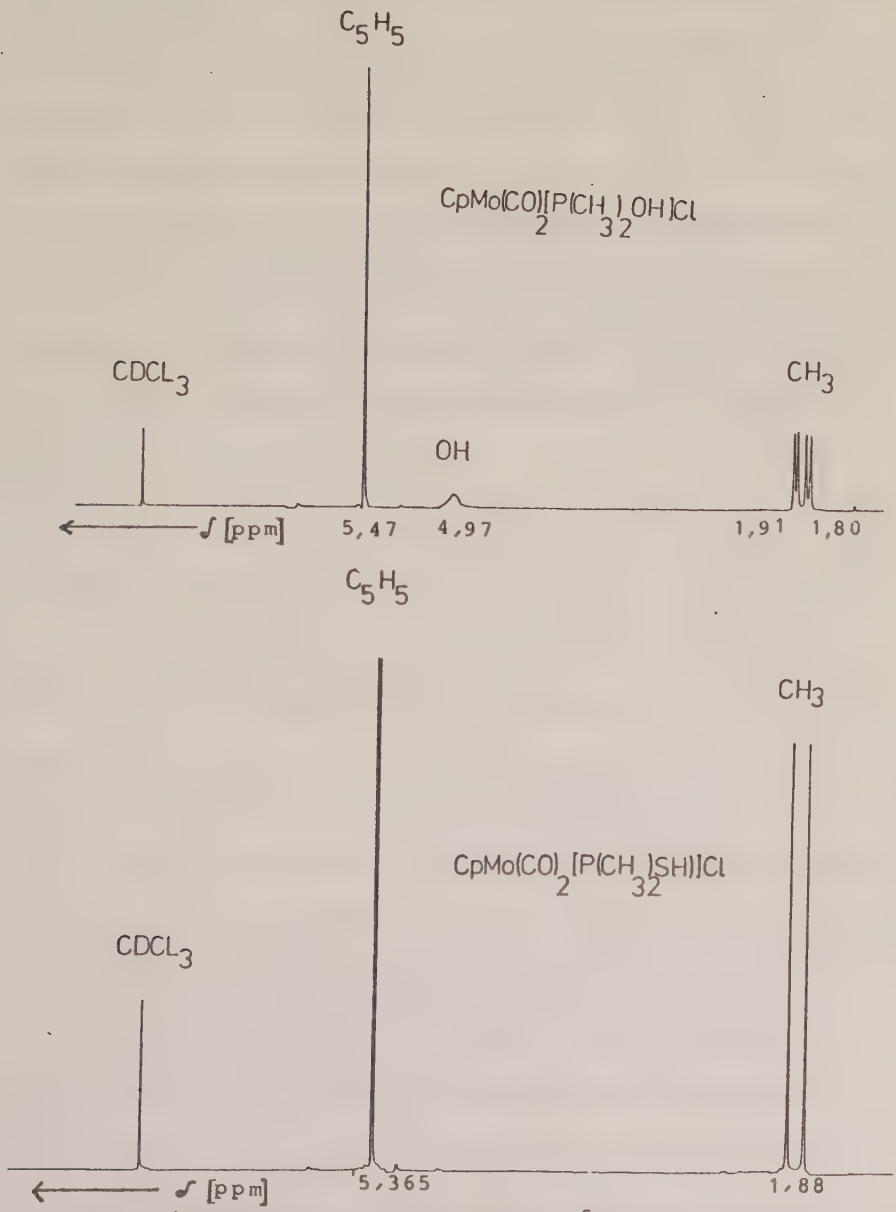


Abb. 10. ^{1}H-NMR-Spektren der Komplexe η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2AH]Cl$ (A = O, S), in $CDCl_3$, (int. Standard TMS)

In II. 1.3. wurde bereits auf das Problem der cis/trans-Isomerie bei monosubstituierten Cyclopentadienyl-Komplexen der VI. Nebengruppe hingewiesen. Den Nachweis für das Vorliegen eines oder beider Isomerer in Lösung erbringt vor allem das ^{1}H-NMR-Spektrum. Die Chiralität am Wolfram- bzw. Molybdän-Atom in Komplexen des Typs η^5-$C_5H_5M(CO)_2L^1L^2$ ergibt sich durch den pseudo-quadratisch-pyramidalen Aufbau mit dem Cyclopentadienylring an der Spitze. Dabei können L^1 und L^2 in der Grundfläche sowohl cis als auch trans-Stellung einnehmen. Es ergibt sich nur <u>eine</u> trans-Konfiguration, während von der cis-Form zwei Enantiomere existieren[94] (Vgl. Abb. 11).

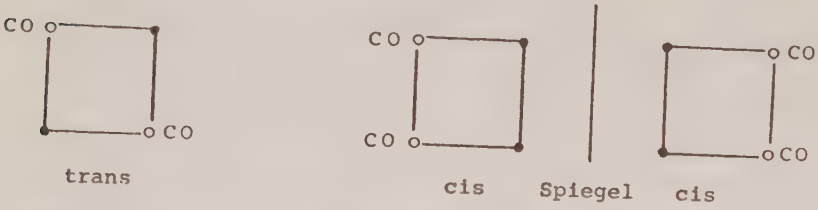


Abb. 11 . Cis/trans-Isomere in planarer Symmetrie[83]

Bei der trans-Verbindung, d.h. Äquivalenz der Methylprotonen, erscheint nach allgemeinen Erfahrungen[83,84,95-97] ein Dublett durch Kopplung mit ^{31}P. Gleichzeitig tritt das C_5H_5-Signal als Dublett mit einer sehr kleinen Kopplungskonstanten von 0,9 - 2,3 Hz auf. Diese Kopplung zwischen den Ringprotonen und ^{31}P wirkt durch den Raum hindurch, da der Cyclopentadienylring im Fall des trans-Isomeren genau in der axialen Position steht[97]. Die Dimethylthiophosphinigsäure-Komplexe zeigen somit die Signale der reinen trans-Verbindung mit $^2J_{P-C-H}$ = 11 Hz und J_{C-H} = 1,5 Hz. Im Gegensatz dazu findet man bei der ebenfalls in $CDCl_3$

vermessenen Chlordimethylphosphan-Komplexen und deren Hydrolyse-Produkten zwei Dubletts für das CH_3-Signal. Dieser Effekt läßt sich auf das Asymmetriezentrum am Metall zurückführen, denn die enantiotopen Methyl-Gruppen unterscheiden sich während der freien Rotation des Phosphans um die P-M-Bindung in allen Positionen. Im selben Spektrum tritt das Cyclopentadienyl-Protonen-Signal nur als Singulett auf. Hinsichtlich dieser Beobachtung wird von T. A. George und T. D. TURNIPSEED vermutet[97], daß die sperrige Phosphan-Gruppe zusammen mit dem Halogen den C_5H_5-Ring zu den weniger großen Carbonyl-Liganden abdrängen kann, so daß keine ^1H-^{31}P-Kopplung mehr möglich wird.

Während bei Chlor-Komplexen ausschließlich cis-Isomere entstehen, zeigen sich bei Brom- bzw. Iod-Liganden aufgrund des zunehmenden Einflusses auf den Konfigurationswechsel geringe Anteile des trans-Isomeren; der Prozentsatz richtet sich nach den vorangegangenen Reaktionsbedingungen. So kann aus η^5-$C_5H_5W(CO)_3Cl$ und $SPH(CH_3)_2$ bei geringer Reaktionszeit auch ein Gemisch beider Isomerer und des S-isomeren Zwischenprodukts η^5-$C_5H_5W(CO)_2$-$[SP(CH_3)_2H]Cl$ gebildet werden, das durch seine H-P-CH_3-Kopplung, bei der ein Dublett von Hepteтts erscheint, gut zu identifizieren ist.

Da die Energiedifferenzen zwischen den Konformations-Isomeren klein sind[83], spielt auch die Polarität des Solvens in bezug auf die räumliche Stabilität eines Isomeren eine Rolle, denn unterschiedliche Löslichkeiten verändern die Gleichgewichtskonstante.

Dieser Effekt konnte allerdings in C_6D_6-Lösungen von cis-η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ (sonst wurde immer eine $CDCl_3$-Probelösung verwendet) im ^1H-NMR-Spektrum nicht erkannt wer-

den, da sich die Substanz in beiden Mitteln etwa gleich gut löst. Jedoch zeigt die Messung in Benzol-d_6 einen anderen Aspekt: aufgrund der magnetischen Anisotropie dieses Mediums[98] beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der Dubletts der Methylprotonen sowie des C_5H_5-Signals, nur der OH-Peak weist eine leichte Tieffeldverschiebung um 0,3 ppm auf.

Diese unterschiedlichen Effekte lassen sich durch die mehr oder weniger guten Annäherungsmöglichkeiten der "scheibenförmigen" Lösungsmittelmoleküle an den Komplex erklären[99]. In temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Messungen von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ bei 70°C in Benzol-d_6 erscheinen die entkoppelten Methylprotonen als ein einziges verbreitertes Signal, während die scharfe C_5H_5-Resonanz des cis-Isomeren beibehalten wird. Dies beinhaltet, daß hier nur ein schneller Austausch der Enantiomeren erfolgt und keine cis/trans-Umwandlung stattfindet, für die weit höhere Temperaturen anzuwenden wären[83].

In Tab. 11 sind die Ergebnisse aus den ^{31}P- ^{1}H -entkoppelten NMR-Spektren zusammengefaßt.

Den Bindungsverhältnissen des Phosphors entsprechend beobachtet man in diesen Spektren je ein ^{31}P-Signal, dessen chemische Verschiebung eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Art des Zentralatoms aufweist und damit das Vorliegen einer direkten Metall-Phosphor-Bindung bestätigt. Zwischen vergleichbaren Phosphor-Liganden enthaltenden Wolfram- und Molybdän-Komplexen ist eine nahezu konstante Differenz von 30-40 ppm[100,101] festzustellen, wobei die Wolfram-Verbindung stets bei höherem Feld absorbiert. Dieser als Nachbaranisotropie[102] anzusehende Effekt übt bei den in Tab. 11 aufgeführten Meßgrößen den deutlichsten Einfluß aus.

Tab. 11. Chemische Verschiebungen δ(in ppm) in den $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren der Komplexe $\eta^5-C_5H_5M(CO)_2(PR_2X^1)X^2$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X^1= Cl, OH, SH; X^2= Cl, Br, I) (in THF, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O), (Cp = $\eta^5-C_5H_5$)

Verbindung	Chemische Verschiebungen
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$	89,217
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$	129,381
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Br$	97,389
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Br$	128,235
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]I$	78,866
$CpW(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$	102,067
$CpMo(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$	133,394
$CpW(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$	101,753
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$	136,861
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Br$	134,092
$CpW(CO)_2[PCH_3)_2SH]Cl$	- 4,362
$CpMo(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$	33,459

Innerhalb der Halogenreihe ist eine Tieffeldverschiebung für Br > Cl > I zu bemerken, da die Auswirkung der Elektronegativität (Cl > Br > I) und der Grad der π-Donorstärke (I > Br > Cl) miteinander konkurrieren. Durch Addition beider Effekte resultiert in diesem Fall für Brom-Verbindungen die größte Entschirmung des Phosphors.

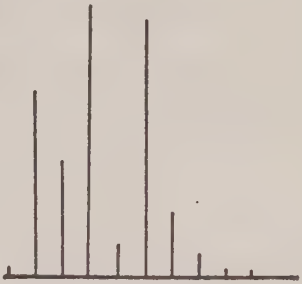
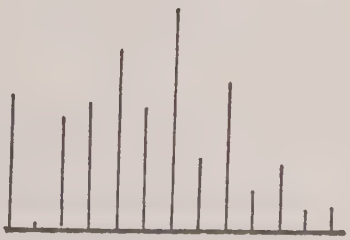
Die höheren ppm-Werte (vgl. Tab. 11) der Chlor(diphenyl)-phosphan-Komplexe sind im Vergleich zu den Methylderivaten auf die Nachbarschaft der aromatischen Ringe zum Phosphor zurückzuführen. In der gleichen Größenordnung bewegen sich die chemischen Verschiebungen der komplexstabilisierten Phosphinigen-Säure, während das Phosphor-Signal in den Mercapto-Verbindungen aufgrund der nur schwach elektronenziehenden SH-Gruppe stark hochfeldverschoben ist.

3. Diskussion der Massenspektren

Der monomere Aufbau der Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[PR_2X^1]X^2$ (M = Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; X^1 = Cl, OH, SH; X^2 = Cl, Br, I) ergibt sich aus den Massenspektren, in denen jeweils ein Molekülpeak von mittlerer bis geringer Intensität zu finden ist. Trotz der wechselnden und verwirrend erscheinenden Isotopenmuster gelingt die Identifizierung der wesentlichen Massenzahlen. In der folgenden Übersicht werden am Beispiel von η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$ (M = Mo, W) die am häufigsten auftretenden Multipletts veranschaulicht.

Im Prinzip ähnliche Überlagerungen ergeben sich aus den Isotopen der weiteren Verbindungen, in denen z.T. das aus zwei Isotopen bestehende Brom (^{79}Br = 50,53% und ^{81}Br = 49,47%) eine Rolle spielt.

Tab. 12. Bildung einiger Isotopenmuster in den Massenspektren von η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$ (M = Mo, W), (η^5-C_5H_5 = Cp)

Verbindung	Isotop	Relative Häufigkeit (in %)	Isotopenüberlagerung
$CpW(CO)_2\ P(CH_3)_2Cl\ Cl$	^{186}W	28,41	
	^{184}W	30,64	
	^{183}W	14,40	
	^{182}W	26,41	
	^{35}Cl	34,97	
	^{37}Cl	24,60	
$CpMo(CO)_2\ P(CH_3)_2Cl\ Cl$	^{92}Mo	15,48	
	^{94}Mo	9,04	
	^{95}Mo	15,72	
	^{96}Mo	16,53	
	^{97}Mo	9,47	
	^{98}Mo	23,78	
	^{100}Mo	9,63	
	^{35}Cl	34,97	
	^{37}Cl	24,60	

Das Massenspektrum von chlor(dimethyl)phosphansubstituierten Komplexen zeigt ein einheitliches, wenig verzweigtes Fragmentierungsschema. Erwartungsgemäß setzt zunächst die stufenweise CO-Eliminierung ein, und anschließend erfolgt die Abspaltung einzelner Bestandteile des Chlordimethylphosphan-Liganden in der in Abb. 11 angegebenen Reihenfolge. Schließlich wird noch der Verlust eines Acetylen-Bruchstücks aus dem Cyclopentadienyl-Ring aufgezeigt, während die Metall-Halogen-Bindung weiterhin intakt bleibt. Diese Tatsache verdeutlicht die große Bindungsstärke der Metalle der VI. Nebengruppe zu Halogenen in Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)halogenometall-Verbindungen. Im Bereich kleiner Massen finden sich mit geringer Intensität die abgetrennten Fragmente wieder.

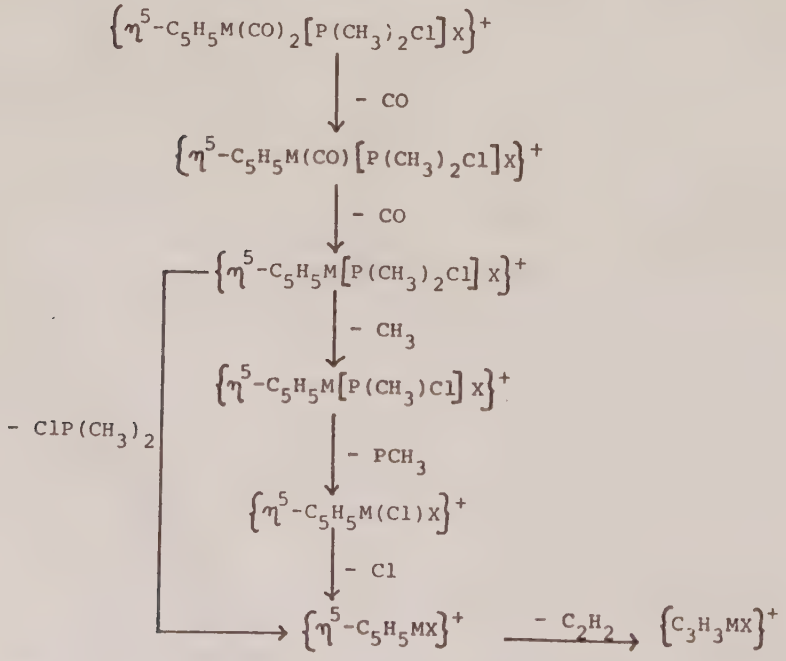


Abb. 12. Allgemeines Fragmentierungsschema für die Komplexe $\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I)

Das Fragmentierungsschema der Hydroxydimethylphosphan-Komplexe unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkt von dem soeben beschriebenen, gestaltet sich aber insgesamt wieder einheitlich. Nachdem auch hier die beiden Kohlenmonoxid-Liganden sukzessiv aus dem Molekülverband abgespalten worden sind, setzt gleichzeitig die Eliminierung von Halogenwasserstoff und von Spaltprodukten der komplexstabilisierten Phosphinigen Säure ein. Im halogenlosen Zweig des Zerfallsschemas wird anschließend der Phosphor-Ligand abgebaut.

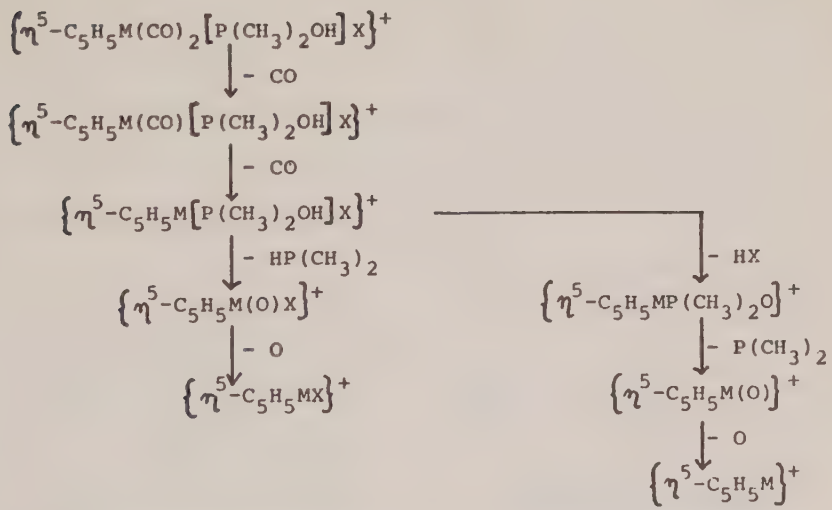


Abb. 13. Allgemeines Fragmentierungsschema der Verbindungen $\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$ (M = Mo, W; X = Cl, Br)

Die Intensitäten der Fragmente hängen stark von der Art des Zentralmetalls und der des Halogens ab. So spielt in der Wolfram-Verbindung $\eta^5\text{-}C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ die Eliminierung von HCl nur eine untergeordnete Rolle, während der Fragmentpeak der Molybdän-Verbindung $\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Br$

Tab. 13. Charakteristische Peaks in den elektroneninduzierten Massenspektren der Verbindungen η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2A]Cl$ (M = ^{98}Mo, ^{186}W; A = ^{35}Cl, OH), (Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 160°C), (η^5-C_5H_5 = Cp)

M = Mo A = Cl		M = Mo A = OH		M = W A = Cl		M = W A = OH		Zuordnung
m/e	rel. Int.	m/e	rel. Int.	m/e	rel. Int.	m/e	rel.Int.	
350	9	332	8	438	25	417	30	$\{CpM(CO)_2[P(CH_3)_2A]Cl\}^+$
322	18	304	25	410	26	398	62	$\{CpM(CO)[P(CH_3)_2A]Cl\}^+$
294	62	276	48	382	100	361	85	$\{CpM[P(CH_3)_2A]Cl\}^+$
---	---	---	---	---	---	325	15	$\{CpM(Cl)OH\}^+$
---	---	240	100	321	62	300	100	$\{CpM[P(CH_3)]\}^+$
198	100	198	47	286	33	286	22	$\{CpMCl\}^+$
135	7	135	7	258	19	---	---	$\{C_3H_3M\}^+$
96	9	96	2	96	7	---	---	$\{ClP(CH_3)_2\}^+$
61	10	61	5	61	6	61	20	$\{P(CH_3)_2\}^+$
36	22	36	10	36	11	---	---	$(HCl)^+$

nach Abspaltung von HBr die höchste Intensität in diesem Spektrum aufweist. Gegensätzlich verhalten sich die Intensitäten der Massenpeaks nach Verlust der Phosphan-Gruppe. Diese Beobachtungen entsprechen den in der Literatur beschriebenen Vorstellungen[62] und Messungen[103] über die Natur der Bindungsstärken in ähnlichen Komplexen.

Wie vorauszusehen, verhalten sich die Zerfallsreihen von η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(C_6H_5)_2Cl]Cl$ (M = Mo, W) analog zu den der in Abb. 12 dargestellten Chlordimethylphosphan-Komplexe. Auffällig sind jedoch die prozentual stark vertretenen "Spuren" des intakten Liganden, dessen Stabilität sich auf diese Weise dokumentiert, sowie die relativ kleinen Intensitäten der Molmassen-peaks.

Ein anderer einheitlicher Fragmentierungsweg ergibt sich

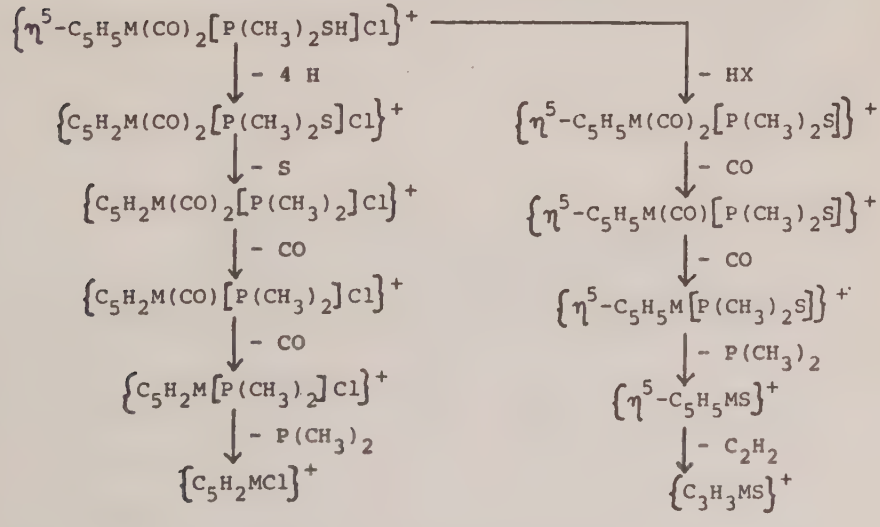


Abb. 14. Allgemeines Fragmentierungsschema der Verbindungen η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ (M = Mo, W)

bei der Massenspektroskopie von η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ (M = Mo, W). Die Mercapto-Verbindungen verlieren sofort Chlorwasserstoff, während gleichzeitig die Abspaltung von vier Protonen festgestellt werden kann. Von hier aus findet die Eliminierung von Schwefel statt, wonach in beiden Zerfallsreihen die stufenweise Dissoziation der CO-Moleküle folgt. Als nächstes setzt in beiden Zweigen die Abspaltung von $P(CH_3)_2$-Liganden-bruchstücken ein, wodurch Linien höchster Intensität entstehen. Am Ende dieser Reihen wird wieder das bei Cyclopentadienyl-Verbindungen als typisch anzusehende Fragment C_2H_2 eliminiert. Vermutlich läßt sich für den bifunktionellen Verbindungstyp η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ aufgrund der schnellen HCl-Abspaltung am ehesten die Möglichkeit zur cyclischen Dimerisierung mit Hilfe von Basen voraussagen.

III. C) Diskussion der Röntgenstrukturanalyse

1. Bindungslängen und -winkel von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$

In Tab. 14 und 15 sind die intramolekularen Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt.

Tab. 14. Bindungslängen [pm] in η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$

Mo-P	244,7(2)	Mo-C(10)	229,3(9)
Mo-Cl	252,8(3)	C(6)-C(10)	142,0(0)
P-O(1)	162,3(7)	C(9)-C(10)	142,0(0)
Mo-C(2)	200,7(11)	C(6)-H(6)	108,0(0)
C(2)-O(2)	112,4(13)	C(7)-H(7)	108,0(0)
Mo-C(3)	192,5(11)	C(8)-H(8)	108,0(0)
C(3)-O(3)	116,3(13)	C(9)-H(9)	108,0(0)
P-C(4)	181,1(15)	C(10)-H(10)	108,0(0)
P-C(5)	178,9(16)	O(1)-H(1)	136,8(144)
Mo-C(6)	228,0(8)	C(4)-H(41)	148,3(179)
Mo-C(7)	234,2(8)	C(4)-H(42)	114,3(151)
C(6)-C(7)	142,0(0)	C(4)-H(43)	114,3(144)
Mo-C(8)	239,3(8)	C(5)-H(51)	129,7(149)
C(7)-C(8)	142,0(0)	C(5)-H(52)	116,0(166)
Mo-C(9)	236,3(8)	C(5)-H(53)	114,0(143)
C(8)-C(9)	142,0(0)		

Tab. 15. Bindungswinkel [Grad] in $\eta^5C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$

Cl-Mo-P	75,8(1)	C(6)-Mo-Cl	140,8(2)
C(2)-Mo-P	124,5(3)	C(6)-Mo-C(3)	91,1(4)
C(2)-Mo-Cl	79,5(3)	C(7)-Mo-P	143,1(2)
C(3)-Mo-P	77,6(3)	C(7)-Mo-Cl	105,1(2)
C(3)-Mo-Cl	122,1(4)	C(7)-Mo-C(2)	91,1(3)
C(3)-Mo-C(2)	74,9(4)	C(7)-Mo-C(3)	126,2(4)
C(6)-Mo-P	131,3(2)	C(7)-Mo-C(6)	35,7(1)
C(6)-Mo-C(2)	98,1(3)	C(8)-Mo-P	110,1(2)

Fortsetzung von Tab. 15

C(8)-Mo-Cl	87,3(2)	C(9)-Mo-C(7)	58,5(2)
C(8)-Mo-C(2)	117,5(3)	C(9)-Mo-C(8)	34,7(1)
C(8)-Mo-C(3)	150,4(4)	C(10)-Mo-P	95,7(2)
C(8)-Mo-C(6)	58,8(2)	C(10)-Mo-Cl	140,1(2)
C(8)-Mo-C(7)	34,9(1)	C(10)-Mo-C(2)	132,6(3)
C(9)-Mo-P	85,3(2)	C(10)-Mo-C(3)	92,7(4)
C(9)-Mo-Cl	104,7(2)	C(10)-Mo-C(6)	36,2(1)
C(9)-Mo-C(2)	149,5(3)	C(10)-Mo-C(7)	59,4(2)
C(9)-Mo-C(3)	123,2(4)	C(10)-Mo-C(8)	58,7(2)
C(9)-Mo-C(6)	59,3(2)	C(10)-Mo-C(9)	35,5(1)

2. Beschreibung und Diskussion der Struktur von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2$-$[P(CH_3)_2OH]Cl$

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen das aus spektroskopischen Daten und der Elementaranalyse gewonnene Strukturmodell des Komplexes. Die kristalline Form von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ zeigt tatsächlich die bereits angenommene cis-Konformation. Von dieser liegen aufgrund der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ beide Enantiomere in der Elementarzelle vor. Durch Vergleich des für ein Molekül abgeschätzten und des berechneten Volumens erhält man vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Das sich im Zentrum einer quadratischen Pyramide befindende asymmetrische Molybdän ist axial durch den sandwichartigen Cyclopentadienyl-Ring koordiniert.

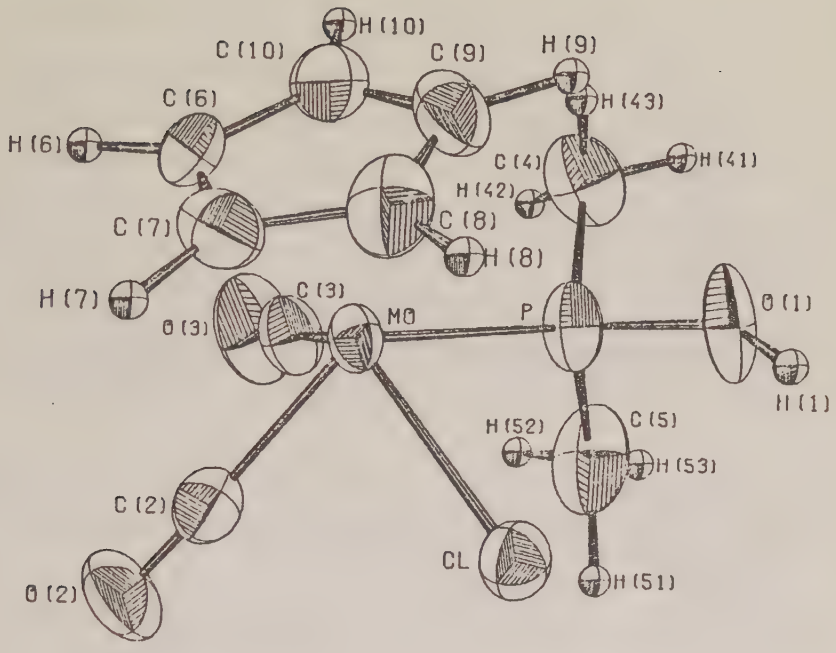


Abb. 15. Projektion eines Moleküls η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$; die Blickrichtung wurde von der c-Achse aus um 25° in der ac-Ebene gedreht.

In den äquatorialen Positionen befinden sich außer den beiden Carbonyl-Gruppen Hydroxy(dimethyl)phosphan und Chlor (vgl. Abb. 15). Aus den variierenden Bindungswinkeln und -längen zwischen Molybdän und den C-Atomen des C_5H_5-Ringes (von 34,9 - 36,2° und 228 - 239 pm) resultiert eine leichte Neigung des Ringes vom sperrigen Phosphor-Liganden weg zu den kleineren Kohlenmonoxid-Gruppen hin. Aufgrund dieser leichten Kippstellung des Ringes ist eine Kopplung der Ringprotonen mit dem ^{31}P-Atom räumlich nicht mehr möglich (vgl. B) 2.).

Der C-O-Bindungsabstand entspricht mit einem mittleren Wert von 114 pm den Ergebnissen ähnlicher Verbindungen in bereits publizierten Arbeiten[104]. Ebenso wenig weicht die durchschnittliche Bindungslänge von Molybdän zu Kohlenstoff von jenen in der Verbindung η^5-$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ gemessenen Werten ab. Der Molybdän-Phosphor-Abstand ist mit 245 pm[105] um 11 pm länger als derjenige, welcher von E. LINDNER und W. P. MEIER[106] in der Verbindung $(OC)_5CrP(CH_3)_2SH$ untersucht wurde; dies kann mit Sicherheit auf den größeren Atomradius des Molybdäns zurückgeführt werden.

Der Mo-Cl-Abstand befindet sich mit 253 pm in der gleichen Größenordnung wie derjenige in dem unsubstituierten Edukt η^5-$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$[104].

Mit 137 pm ist die O-H-Bindung ungewöhnlich lang und läßt zusammen mit dem recht kurzen O····Cl-Abstand von 318 pm auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen schließen. Je zwei Moleküle von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ ordnen sich in der Weise an, daß je ein Chlor-Atom eines Moleküls dem O-H-Proton des anderen gegenübersteht. Abb. 15 gibt die Lage und Verknüpfung zweier Moleküle wieder.

Aus den Winkeln P-Mo-C(2) und Cl-Mo-C(3) (124,5° bzw. 122,1°) geht hervor, daß das Molybdän von der besten Ebene der vier axialen Substituenten ungewöhnlich weit entfernt ist. Der Abstand beträgt 104 pm und stimmt mit sonst üblichen Werten von 106 pm[107] gut überein.

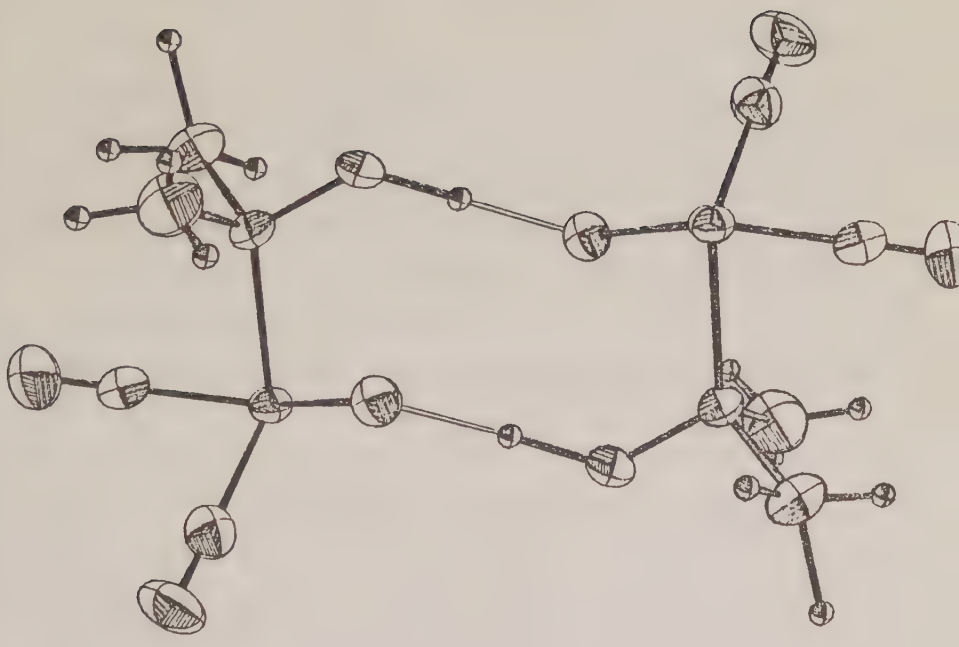


Abb. 16. Projektion der Strukturen zweier durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfter Moleküle von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Die Bestrahlung der Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs erfolgte mit einer Hg-Tauchlampe "TQ 150, Original HANAU" in einem modifizierten Schlenkgefäß mit Stickstoffansatz und Ablaßhahn. Die Darstellungen der anderen Verbindungen und der meisten Edukte wurden in Schlenkrohren in einer getrokneten und gereinigten N_2-Atmosphäre unter Verwendung von getrokneten, N_2-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Metallcarbonyle werden nach den bekannten Hochdrucksynthesen gewonnen. Die als Ligand verwendeten Verbindungen $SePH(CH_3)_2$[57], $SPH(CH_3)_2$[32], $ClP(CH_3)_2$[108] sowie die Carbonyl(halogeno)metall-Komplexe η^5-$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$, η^5-$C_5H_5W(CO)_3Cl$, η^5-$C_5H_5Mo(CO)_3Br$, η^5-$C_5H_5W(CO)_3Br$[75], η^5-$C_5H_5Mo(CO)_3I$ und η^5-$C_5H_5W(CO)_3I$[75, 109] werden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt.

$ClP(C_6H_5)_2$, $N(C_2H_5)_3$ und die Hünigsche Base wurden käuflich erworben.

3. Bemerkungen zu den Analysen

Die Bestimmungen der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffwerte erfolgte mikroelementaranalytisch mit

einer Anlage der Firma CARLO ERBA, Modell 1104 bzw. der Firma PERKIN ELMER, Modell 240. Zur Schwefelanalyse wurden die Substanzen nach SCHÖNIGER[110] aufgeschlossen und das Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[111]. Die Gesamthalogenwerte findet man durch Titration mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[112]. Zur Metall- und Phosphorbestimmung wurden die Verbindungen in der Parr-Bombe mit Na_2O_2 und Ethylenglykol nach WURZSCHMITT[113] aufgeschlossen und iodometrisch bzw. gravimetrisch als $Mg_2P_2O_7$ quantitativ analysiert.

4. Bemerkungen zu den spektroskopischen Messungen

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente im Bereich von 200 bis 4000 cm^{-1} ein BECKMAN IR 12 Spektralphotometer mit Gitteroptik, im Bereich von 50 bis 700 cm^{-1} ein Fourier-Transform IR Spektrometer der Virma BRUKER, Modell IFS 114 c.
Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgten mit Multikern-NMR-Geräten der Firma BRUKER; für die ^{1}H-NMR-Spektren diente das Modell WP 80 (interner Standard TMS) und für die ^{31}P-NMR-Spektren wurde das Modell HFX 90 bei 36,43 MHz (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) verwendet.
Die Massenspektren wurden von einem MS 9 AEI SCIENTIFIC APPARATUS und einem VARIAN MAT 711 A registriert.
Die Molmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER bestimmt.

B) Darstellungsmethoden

I. Darstellung der Diphenylphosphanselenid-Komplexe $(OC)_5MSePH(C_6H_5)_2$

Nach 6 - 9 h Bestrahlung von 10 mmol Hexacarbonyl in 80 ml THF bilden sich die orangefarbenen (Cr 15°C) bzw. gelben (Mo und W -10°C) Komplexe $(OC)_5MTHF$. Nicht umgesetztes Hexacarbonyl muß anschließend durch Abkühlen der Lösung auf -35°C ausgefällt und abfiltriert werden.

In die THF-Lösung gibt man bei 10°C einen Unterschuß von 6 - 8 mmol Diphenylphosphanselenid (entsprechend der Zersetzung zu Hexacarbonyl) und rührt noch 1 h bei dieser Temperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen des orangebraunen Rückstandes in 100 ml einer Toluol/n-Hexan-Mischung (1:3) bei maximal 3o°C entstehen bei Abkühlung auf -35°C nach drei Tagen orange(Cr), gelbe(W) bis hellgelbe(Mo) stäbchenförmige Kristalle. Diese können jedoch von kleinen farblosen $M(CO)_6$-Kristallen durchsetzt sein. Man reinigt das Gemisch dann entweder durch schonendes Heraussublimieren von $M(CO)_6$ im Hochvakuum bei ca. 40°C oder chromatographisch unter Verwendung von Benzol als Laufmittel und N_2-gesättigtem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III).
Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Phosphanselenid.

1. Pentacarbonyl(diphenylphosphanselenid)chrom(0).

Stäbchenförmige, orangene Kristalle, die sich an der Luft allmählich grün verfärben. Schmp. 63 - 68°C. Einwaage

2,2 g (10 mmol) $Cr(CO)_6$ und 2,12 g (8 mmol) $SePH(C_6H_5)_2$.
Ausbeute 1,8 g (47%)

$C_{17}H_{11}CrO_5PSe$ (456,96)

Ber.	C 44,64	H 2,40	Cr 11,38	P 6,78
Gef.	C 44,50	H 2,40	Cr 11,15	P 6,51

Molmasse 451 (osmometr. in Benzol)

2. Pentacarbonyl(diphenylphosphanselenid)molybdän(0)

Hellgelbe, stäbchenförmige Kristalle, die sich schnell durch Luftsauerstoff und -feuchtigkeit zersetzen. Schmp. 70-75°C. Einwaage 2,64 g (10 mmol) $Mo(CO)_6$ und 2,12 g (8 mmol) $SePHPh_2$. Ausbeute 1,6 g (38%).

$C_{17}H_{11}MoO_5PSe$ (500,94)

Ber.	C 40,72	H 2,19	Mo 19,12	P 6,19
Gef.	C 41,30	H 2,24	Mo 19,00	P6,14

3. Pentacarbonyl(diphenylphosphanselenid)wolfram(0)

Gelbe, stäbchenförmige Kristalle, die relativ luftstabil sind. Schmp. 78-83°C. Einwaage 3,52 g (10 mmol) $W(CO)_6$ und 2,12 g (8 mmol) $SePH(C_6H_5)_2$. Ausbeute 2,3 g (49%).

$C_{17}H_{11}O_5PSeW$ (588,81)

Ber.	C 34,65	H 1,87	W 31,22	P 5,26
Gef.	C 34,76	H 1,87	W 31,10	P 4,91

Molmasse 606 (osmometr. in Benzol)

II. Umsetzung der Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ mit $ClPR_2$

Etwa 2-5 mmol des Carbonyl(halogeno)metall-Komplexes werden in 80 ml thiophenfreiem Benzol bzw. in Toluol gelöst, mit äquimolaren Mengen (Mo) bzw. einem 1,2 molaren Überschuß (W) an $ClPR_2$ versetzt und unter Rückfluß 2 h bis mehrere d (je nach Art des Edukts) erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Solvens im Vakuum abdestilliert und der rotbraune Rückstand in 80 ml n-Hexan oder Petrolether aufgenommen. Wenn sich die Verbindung in auf 60°C erwärmten n-Hexan gut gelöst hat, filtriert man durch eine Fritte (P3) und kühlt auf -35°C ab. Es bilden sich schon nach 1 h rosettenförmige rotbraune Kristalle. Die Mutterlauge ergibt nach dem Einengen auf die Hälfte des Volumens nochmals 20% der Ausbeute an Kristallen.
Eine säulenchromatographische Reinigung des rotbraunen Rückstandes wird am besten in $CHCl_3$ als Fließmittel und mit N_2-gesättigtem SiO_2 (Aktivitätsstufe O) durchgeführt.

1. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[chlordimethylphosphan]wolfram(II)

Einwaage 0,74 g (2 mmol) η^5-$C_5H_5W(CO)_3Cl$ in 80 ml Toluol und ca. 0,24 ml (0,3 g $\hat{=}$ 2,4 mmol)$ClP(CH_3)_2$; Reaktionsdauer 30 h. Rote nadelförmige Kristalle. Schmp. 108°C. Ausbeute 0,57 g (65%).

$C_9H_{11}O_2Cl_2PW$ (436,72)

Ber.	C 24,72	H 2,51	Cl 16,23
Gef.	C 24,70	H 2,55	Cl 16,88

Molmasse 438 (MS, bez. auf ^{186}W und ^{35}Cl)

Molmasse 412 (osmometr. in CH_2Cl_2)

2. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[chlordimethylphosphan]-molybdän(II)

Einwaage 1,03 g (3,6 mmol) η^5-$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ in 80 ml Benzol und ca. 0,38 ml (0,35 g $\hat{=}$ 3,6 mmol) $ClP(CH_3)_2$; Reaktionsdauer 2 h. Orangerote nadelförmige Kristalle. Schmp. 105°C. Ausbeute 0,91 g (72%).

$C_9H_{11}Cl_2MoO_2P$ (348,81)

Ber. C 30,85 H 3,14 Cl 20,28

Gef. C 30,79 H 3,31 Cl 20,12

Molmasse 350 (MS, bez. auf ^{98}Mo und ^{35}Cl)

3. Bromo(dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[chlordimethylphosphan]-wolfram(II)

Einwaage 1,14 g (2,76 mmol) η^5-$C_5H_5W(CO)_3Br$ in 80 ml Toluol und ca. 0,34 ml (0,32 g $\hat{=}$ 3,3 mmol) $ClP(CH_3)_2$; Reaktionsdauer 5 d. Dunkelrote nadelförmige Kristalle. Schmp. 110°C. Ausbeute 0,75 g (56%).

$C_9H_{11}BrClO_2PW$ (481,52)

Ber. C 22,45 H 2,28 P 6,43

Gef. C 23,05 H 2,38 P 6,20

Molmasse 481 (MS, bez. auf ^{186}W, ^{35}Cl und ^{79}Br

4. Bromo(dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[chlordimethylphosphan]-molybdän(II)

Einwaage 1,12 g (3,43 mmol) $\eta^5C_5H_5Mo(CO)_3Br$ in 80 ml Benzol und ca. 0,34 ml (0,32 g $\hat{=}$ 3,43 mmol) $ClP(CH_3)_2$; Reaktionsdauer 22 h. Orangerote nadelförmige Kristalle. Schmp. 106°C.
Ausbeute 0,68 g (51%).

$C_9H_{11}BrClMoO_2P$ (393,24)

Ber. C 27,25 H 2,75 P 7,88

Gef. C 27,44 H 2,79 P 7,52

Molmasse 394 (MS, bez. auf ^{98}Mo, ^{35}Cl und ^{79}Br)

5. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(iodo)[chlordimethyphosphan]-wolfram(II)

Einwaage 1,21 g (2,6 mmol) η^5-$C_5H_5W(CO)_3I$ in 80 ml Toluol und ca. 0,31 ml (0,3 g $\hat{=}$ 3,12 mmol) $ClP(CH_3)_2$; Reaktionsdauer 9d. Rotbraune nadelförmige Kristalle. Schmp. 94°C.
Ausbeute 0,53 g (38%).

$C_9H_{11}ClIO_2PW$ (528,22)

Ber. C 20,44 H 2,08 P 5,86

Gef. C 20,91 H 2,10 P 5,43

Molmasse 528 (MS, bez. auf ^{186}W und ^{35}Cl)

6. Dicarbonyl(chloro) η^5-cyclopentadienyl[chlordiphenylphosphan]-wolfram(II)

Einwaage 0,74 g (2 mmol) η^5-$C_5H_5W(CO)_3Cl$ in 80 ml Toluol und ca. 0,55 ml (0,53 g $\hat{=}$ 2,4 mmol) $ClP(C_6H_5)_2$. Reaktions-

dauer 24 h. Ockerfarbenes feinkristallines Pulver.
Schmp. 133°C. Ausbeute 0,70 g (62%).

$C_{19}H_{15}Cl_2O_2PW$ (560,75)

Ber. C 40,65 H 2,67 Cl 13,64

Gef. C 40,38 H 2,74 Cl 15,04

Molmasse 562 (MS, bez. auf ^{186}W, ^{37}Cl und ^{35}Cl)

7. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[chlordiphenylphosphan]-molybdän(II)

Einwaage 0,70 g (2,5 mmol) η^5-$C_5H_5(CO)_3Cl$ in 80 ml Benzol und ca. 0,6 ml (0,55 g $\hat{=}$ 2,5 mmol) $ClP(C_6H_5)_2$. Reaktionsdauer 2h. Orangene nadelförmige Kristalle. Schmp. 120°C.
Ausbeute 0,81 g (65%)

$C_{19}H_{15}Cl_2MoO_2P$ (472,91)

Ber. C 48,21 H 3,17 Cl 15,01

Gef. C 48,15 H 3,10 Cl 14,87

Molmasse 474 (MS, bez. auf ^{98}Mo, ^{35}Cl und ^{37}Cl)

III. Darstellung der Hydroxydimethyphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$

2-4 mmol des Chlodimethyphosphan-Komplexes werden in 30 ml THF gelöst und mit verdünnter wäßriger NH_3- oder NaOH-Lösung im bimolekularen Überschuß versetzt. Nach 1 h Rühren bei 20°C wird das Solvens im Vakuum abdestilliert und restliches Wasser im Hochvakuum über eine mit P_4O_{10} gefüllte Fritte abgezogen. Den fast trokenen Rückstand extrahiert

man dreimal mit 15 ml $CHCl_3$ und troknet die vereinigten Extrakte nochmals 3 h über 10 g $CaCl_2$. Das Filtrat (P3) wird auf wenige ml eingeengt und auf -35°C abgekühlt. Nach 3 d bilden sich rote quaderförmige Kristalle.

Für die säulenchromatische Reinigung löst man den noch "schmierigen" Rückstand in ca. 2 ml $CHCl_3$ und trägt die Probe über SiO_2 auf. Als Fließmittel dient Chloroform. Die zweite Fraktion, welche η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$ in reiner, gelöster Form enthält, engt man auf wenige ml ein und läßt bei -35°C auskristallisieren.

1. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[hydroxydimethylphosphan]wolfram(II)

Einwaage 1,09 g (2,5 mmol) η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$. Dunkelrote quaderförmige Kristalle. Schmp. 135°C. Ausbeute 0,86 g (82%).

$C_9H_{12}Cl\ O_3PW$ (418,22)

Ber.	C 25,83	H 2,87	Cl 8,46
Gef.	C 26,07	H 2,89	Cl 8,35

Molmasse 417 (MS, bez.auf ^{184}W und ^{35}Cl)

2. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[hydroxydimethylphosphan]molybdän(II)

Einwaage 0,87 g (2,5 mmol) η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$. Rote quaderförmige Kristalle. Schmp. 130°C .

Ausbeute 0,68 g (85%).

$C_9H_{12}ClMoO_3P$ (330,31)

Ber. C 32,68 H 3,63 Cl 10,74

Gef. C 32,64 H 3,46 Cl 11,12

Molmasse 332 (MS, bez. auf ^{98}Mo und ^{35}Cl)

3. Bromo(dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[hydroxydimethylphosphan]molybdän(II)

Einwaage 0,98 g (2,5 mmol) η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Br$.

Braunrote quaderförmige Kristalle. Schmp. 109°C.

Ausbeute 0,61 g (81%).

$C_9H_{12}BrMoO_3P$ (374,84)

Ber. C 28,81 H 3,20 Br 21,31

Gef. C 29,10 H 3,40 Br 20,67

Molmasse 376 (MS, bez. auf ^{98}Mo und ^{79}Br)

IV. Methoden zur Darstellung der Mercaptodimethylphosphan-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$

a) Thiolyse von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$

2-5 mmol des Chlordimethylphosphan-Komplexes werden in THF gelöst und mit ca. 0,5 ml $N(C_2H_5)_3$ versetzt. Unter Rühren leitet man 20 min einen H_2S-Strom über eine Tauchfritte, der zur Trocknung durch zwei mit $CaCl_2$ gefüllte Waschflaschen strömt. Der sich bildende weiße Niederschlag wird abfiltriert (P3) und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Anschließend nimmt man das ölige Rohprodukt in 100 ml heißem n-Hexan auf und läßt es bei - 35°C auskristallisieren. Man erhält längliche, orangerote

Kristalle von großer Luftstabilität.

Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[mercaptodimethylphosphan]molybdän(II)

Einwage 0,87 g (2,5 mmol) η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$ in 50 ml THF und 0,5 ml $N(C_2H_5)_3$. Orangerote nadelförmige Kristalle. Schmp. 80°C. Ausbeute 0,65 g (75%).

$C_9H_{12}ClMoO_2PS$ (346,31)

Ber.	C 31,18	H 3,47	Cl 10,25	S 9,24
Gef.	C 31,58	H 3,55	Cl 9,47	S 9,98

Molmasse 348 (MS, bez. auf ^{98}Mo und ^{35}Cl).

b) Umsetzung von η^5-$C_5H_5M(CO)_3Cl$ mit $(CH_3)_2P(H)S$

2 - 5 mmol η^5-$C_5H_5M(CO)_3Cl$ werden in 80 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und mit einem 1,2 molaren Überschuß von $(CH_3)_2P(H)S$ versetzt. Die Mischung wird unter Rückfluß und Rühren erhitzt und anschließend auf 20°C abgekühlt (Reaktionszeit s. u.). Nachdem von schwarzen Zersetzungsprodukten abfiltriert (P3) worden ist, zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Den öligen Rückstand kristallisiert man entweder zweimal in siedendem n-Hexan um oder nimmt ihn für die säulenchromatische Reinigung in 2 ml $CHCl_3$ auf. Dieses Konzentrat ergibt auf SiO_2 mit $CHCl_3$ als Laufmitteldrei gut getrennte Zonen, von denen die zweite das gewünschte Produkt enthält. Durch Einengen und Abkühlen des Eluats auf -35°C bilden sich kleine längliche Kristalle.

1. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[mercaptodimetyl-phosphan]wolfram(II)

Einwaage 0,93 g (2,5 mmol) η^5-$C_5H_5W(CO)_3Cl$ in 80 ml Benzol und 0,3 ml (0,28 g ≙ 3 mmol) $SPH(CH_3)_2$. Längliche rote Kristalle. Schmp. 92°C. Ausbeute 0,49 g (45%).

$C_9H_{12}ClO_2PSW$ (434,22)

Ber.	C 24,87	H 2,76	Cl 8,18	S 7,37
Gef.	C 25,15	H 2,59	Cl 8,42	S 7,92

Molmasse (MS, bez. auf ^{186}W und ^{35}Cl)

2. Dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[mercaptodimethyl-phosphan molybdän(II)

Einwaage 1,03 g (3,6 mmol) η^5-$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ in 80 ml Benzol und 0,42 ml (0,41 g ≙ 4,3 mmol) $SPH(CH_3)_2$. Längliche orange-rote Kristalle. Schmp. 80°C. Ausbeute 0,52 g (42%).

$C_9H_{12}ClMoO_2PS$ (346,31)

Ber.	C 31,18	H 3,47	Cl 10,25	S 9,24
Gef.	C 31,79	H 3,62	Cl 9,24	S 9,02

Molmasse 348 (MS, bez. auf ^{98}Mo und ^{35}Cl)

V. Umsetzung von η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ mit Triethylamin

Löst man 2-5 mmol des Hydroxydimethylphosphan-Komplexes in 40 ml Ether und versetzt mit der äquimolaren Menge $N(C_2H_5)_3$, so bildet sich nach ca. 1/2 h Rühren bei 20°C ein feinkristalliner, orangefarbener Niederschlag. Dieser wird auf einer Fritte (P3) gesammelt und im Hoch-

vakuum getrocknet. Die abfiltrierte Mutterlauge engt man auf die Hälfte ein und kühlt auf -35°C ab, wodurch nochmals das Ammoniumsalz in ca. 20 %-tiger Ausbeute ausfällt.

1. Triethylammonium-dicarbonyl(chloro)η^5-cyclopentadienyl[dimethylphosphinito]wolfram(II)

Einwaage 1,05 g (2,5 mmol) η^5-$C_5H_5W(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ in 40 ml Ether und 0,3 ml $N(C_2H_5)_3$ (0,26 $\hat{=}$ 2,5 mmol). Feinkristallines, orangefarbenes Pulver. Schmp. 155°C. Ausbeute 0,81 g (65%).

$C_{15}H_{27}ClNO_3PW$ (519,22)

Ber.	C 34,67	H 5,20	Cl 6,93	N 2,70
Gef.	C 34,59	H 5,52	Cl 6,90	N 2,81

C) Röntgenstrukturanalyse von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$

1. Einkristall-Züchtung

Die Züchtung der Einkristalle von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ gelingt mit Hilfe der isothermen Destillation. Dazu werden zwei durch ein kurzes U-Rohr verbundene Schlenkrohre verwendet, die auf der einen Seite die in Chloroform gelöste Verbindung und auf der andern Seite reines n-Hexan enthalten. Nach 2-3 d bilden sich am oberen Rand der Chloroformlösung, meist an der Glaswand befindliche, kleine quaderförmige Kristalle.

2. Strukturelle Daten von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, CuK_α-Strahlung) wurden die Intensitäten von 2161 Reflexen bis zu einem Θ-Wert von 25,0° gemessen. Die Lösung der Struktur gelang mit den direkten Methoden[104] und führte zur Lokalisierung des Molybdän-, Phosphor- und Chloratoms[105]. Die übrigen Atome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der abschließende R-Wert betrug 0,0627.

Tab. 16. Raumgruppe, Gitterkonstanten (in pm bzw. Grad), Volumen der Elementarzelle (in $pm^3.10^6$), Molmasse, sowie berechnete und röntgenographische Dichte (in g/cm^3) von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$

Raumgruppe	$P2_1/n$		
Gitterkonstanten	a = 810,3(0,1)	b = 730,7(3)	c = 2093,9(4)
	α = 90,0	β = 91,7	γ = 90,0
Volumen	1239,22		
Molmasse	330,44		
ber.	1,77		
gef.	1,75		

Tab. 17. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und anisotrope Temperaturparameter (in pm^2) des Komplexes η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$. Der Temperaturfaktor ist gegeben mit dem Ausdruck: $T = \exp[-2\pi^2 \cdot (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13} \cdot hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)$. Die Standardabweichungen (in Einheiten der letzten Dezimalstelle) sind in Klammern angegeben.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U11	U22	U33	U23	U13	U12
MO	0.7302 0.0001	0.8364 0.0001	0.1038 0.0000	0.0237 0.0003	0.0417 0.0005	0.0335 0.0004	-0.0021 0.0003	-0.0026 0.0002	0.0031 0.0003
P	1.0178 0.0003	0.7887 0.0005	0.1390 0.0001	0.0294 0.0011	0.0767 0.0022	0.0335 0.0012	0.0081 0.0012	-0.0063 0.0009	0.0066 0.0012
CL	0.8799 0.0003	1.1134 0.0004	0.0823 0.0001	0.0434 0.0012	0.0492 0.0016	0.0458 0.0013	0.0044 0.0011	0.0060 0.0010	0.0004 0.0011
O(1)	1.1525 0.0008	0.8043 0.0014	0.0835 0.0004	0.0276 0.0033	0.1204 0.0080	0.0510 0.0042	0.0214 0.0041	0.0096 0.0030	0.0212 0.0042
C(2)	0.5052 0.0012	1.0376 0.0014	0.1354 0.0005	0.0432 0.0053	0.0515 0.0073	0.0446 0.0054	-0.0046 0.0050	0.0038 0.0043	-0.0066 0.0051
O(2)	0.5013 0.0010	1.1761 0.0013	0.1542 0.0004	0.0607 0.0049	0.0720 0.0063	0.0779 0.0057	-0.0178 0.0049	0.0201 0.0043	0.0226 0.0047
C(3)	0.7108 0.0012	0.7899 0.0017	0.1938 0.0005	0.0420 0.0054	0.0611 0.0078	0.0477 0.0059	0.0088 0.0052	-0.0012 0.0044	0.0136 0.0051
O(3)	0.6965 0.0012	0.7550 0.0016	0.2476 0.0004	0.0879 0.0069	0.1248 0.0092	0.0598 0.0053	0.0313 0.0058	0.0309 0.0050	0.0252 0.0064
C(4)	1.0655 0.0018	0.5655 0.0025	0.1722 0.0008	0.0682 0.0081	0.0797 0.0122	0.0604 0.0094	0.0216 0.0088	-0.0034 0.0070	0.0282 0.0079
C(5)	1.0978 0.0020	0.5394 0.0031	0.1508 0.0007	0.0692 0.0075	0.1366 0.0168	0.0577 0.0079	-0.0167 0.0089	-0.0180 0.0063	-0.0155 0.0091
C(6)	0.5277 0.0008	0.6341 0.0012	0.0743 0.0004	0.0313 0.0050	0.0518 0.0078	0.0937 0.0089	-0.0211 0.0065	-0.0025 0.0053	-0.0099 0.0049
C(7)	0.5350 0.0008	0.7615 0.0012	0.0232 0.0004	0.0477 0.0058	0.0508 0.0073	0.0571 0.0063	-0.0131 0.0054	-0.0142 0.0048	0.0091 0.0053
C(8)	0.6911 0.0008	0.7427 0.0012	-0.0051 0.0004	0.0494 0.0060	0.0851 0.0094	0.0442 0.0058	-0.0178 0.0060	-0.0059 0.0047	-0.0086 0.0062
C(9)	0.7603 0.0008	0.6037 0.0012	0.0285 0.0004	0.0428 0.0060	0.0757 0.0097	0.0749 0.0082	-0.0390 0.0074	-0.0006 0.0056	0.0057 0.0061
C(10	0.6793 0.0008	0.5366 0.0012	0.0775 0.0004	0.0450 0.0062	0.0508 0.0082	0.1000 0.0101	-0.0112 0.0074	-0.0075 0.0063	0.0024 0.0057
HO	0.4249 0.0008	0.6148 0.0012	0.1052 0.0004	0.0819 0.0413					

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U11
H7	0.4387	0.8560	0.0085	0.1087
	0.0008	0.0012	0.0004	0.0501
H8	0.7345	0.0204	-0.0451	0.1059
	0.0008	0.0012	0.0004	0.0502
H9	0.9034	0.5572	0.0184	0.1496
	0.0008	0.0012	0.0004	0.0839
H10	0.7120	0.4301	0.1113	0.1678
	0.0008	0.0012	0.0004	0.0930
H1	1.1541	0.0857	0.0247	0.1062
	0.0167	0.0206	0.0067	0.0483
H41	1.2247	0.5016	0.2010	0.1724
	0.0216	0.0247	0.0081	0.0619
H42	1.0412	0.5658	0.2257	0.1016
	0.0177	0.0208	0.0074	0.0488
H43	1.0191	0.4905	0.1273	0.1263
	0.0166	0.0190	0.0069	0.0375
H43	1.1480	0.3486	0.1650	0.0001
	0.0739	0.0938	0.0293	0.3967
H51	1.0855	1.1094	0.1824	0.0843
	0.0163	0.0206	0.0063	0.0452
H52	1.0455	0.9144	0.2500	0.1205
	0.0193	0.0228	0.0079	0.0569
H53	1.1675	0.9421	0.2040	0.0881
	0.0193	0.0255	0.0081	0.0643

Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome[114] sowie den in Tab. 16 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren findet sich in Tab. 17.
Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76[115] auf der Datenverarbeitungsanlage TR 40 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

Tab. 18. Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	99	-89	1	6	0	91	89	-9	1	1	14	-17	5	2	1	13	-6	1	4	1	38	-32
4	0	0	111	114	2	6	0	47	40	-8	1	1	8	9	6	2	1	7	-7	2	4	1	17	14
6	0	0	34	-26	3	6	0	76	-68	-7	1	1	21	22	7	2	1	13	-14	3	4	1	43	40
8	0	0	45	47	4	6	0	18	-15	-6	1	1	6	-6	8	2	1	17	-17	4	4	1	16	-16
10	0	0	6	-3	5	6	0	36	35	-5	1	1	55	51	9	2	1	16	18	5	4	1	11	10
1	1	0	22	21	6	6	0	35	34	-4	1	1	4	-4	-9	3	1	6	3	6	4	1	18	-18
2	1	0	154	142	7	6	0	38	-38	-3	1	1	51	-43	-8	3	1	10	-11	-7	5	1	4	4
3	1	0	16	-16	8	6	0	21	-24	-2	1	1	18	-16	-7	3	1	4	-6	-6	5	1	6	8
4	1	0	54	-51	1	5	0	7	-6	-1	1	1	148	132	-6	3	1	18	-16	-5	5	1	31	-31
5	1	0	40	-38	2	5	0	15	-11	0	1	1	89	96	-5	3	1	13	12	-4	5	1	38	36
6	1	0	94	96	3	5	0	32	29	1	1	1	66	-63	-4	3	1	23	-22	-3	5	1	40	34
7	1	0	42	42	4	5	0	10	14	2	1	1	43	-41	-3	3	1	47	-41	-2	5	1	8	7
8	1	0	20	-22	5	5	0	8	6	3	1	1	199	199	-2	3	1	64	56	-1	5	1	27	-26
9	1	0	16	-17	6	5	0	14	-16	4	1	1	18	19	-1	3	1	18	-15	0	5	1	27	26
10	1	0	60	64	7	5	0	17	17	5	1	1	88	-85	0	3	1	140	-142	1	5	1	55	53
0	2	0	129	-123	8	5	0	26	27	6	1	1	45	-45	1	3	1	25	15	2	5	1	40	-34
1	2	0	94	-97	0	4	0	38	40	7	1	1	60	61	2	3	1	98	87	3	5	1	57	-49
2	2	0	51	49	2	6	0	52	-48	8	1	1	40	42	3	3	1	17	17	4	5	1	44	40
3	2	0	144	133	3	6	0	4	-9	9	1	1	21	-22	4	3	1	89	-84	5	5	1	47	45
4	2	0	69	-80	4	6	0	45	44	10	1	1	12	-13	5	3	1	16	-15	6	5	1	16	-18
5	2	0	76	-75	5	6	0	0	9	-9	2	1	10	11	6	3	1	64	65	7	5	1	33	-35
6	2	0	8	-9	6	6	0	23	-24	-8	2	1	43	44	7	3	1	24	-26	8	5	1	5	5
7	2	0	33	33	7	6	0	5	4	-7	2	1	44	-44	8	3	1	41	-43	-7	6	1	25	29
8	2	0	17	-16	-9	0	1	22	-23	-6	2	1	43	-41	9	3	1	9	-10	-5	6	1	39	-38
1	3	0	33	-24	-7	0	1	96	96	-5	2	1	38	37	-9	4	1	20	23	-3	6	1	44	41
2	3	0	9	10	-5	0	1	106	-104	-4	2	1	101	93	-8	4	1	25	-26	-2	6	1	29	25
3	3	0	42	-39	-3	0	1	114	108	-3	2	1	66	-61	-7	4	1	23	-23	-1	6	1	36	-41
4	3	0	17	16	-1	0	1	131	-121	-2	2	1	173	-159	-6	4	1	48	49	0	6	1	15	15
5	3	0	54	53	1	0	1	141	149	-1	2	1	71	62	-5	4	1	50	48	1	6	1	17	18
6	3	0	29	-28	3	0	1	106	-104	0	2	1	44	48	-4	4	1	66	-58	2	6	1	5	-3
7	3	0	53	-55	5	0	1	37	-33	1	2	1	59	-53	-3	4	1	14	11	3	6	1	11	-10
8	3	0	6	-6	7	0	1	23	24	2	2	1	25	-15	-2	4	1	68	60	4	6	1	6	8
9	3	0	30	32	9	0	1	17	-17	3	2	1	28	26	-1	4	1	19	16	5	6	1	7	7
0	4	0	56	-58	-10	1	1	7	7	4	2	1	15	12	0	4	1	80	-80	6	6	1	16	18

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
7	6	1	5	4	-9	2	2	32	-35	7	3	2	31	32	5	5	2	27	28	-6	1	3	45	44
-2	7	1	25	-25	-8	2	2	3	5	8	3	2	12	-12	6	5	2	33	33	-5	1	3	9	-5
-1	7	1	27	25	-7	2	2	45	44	9	3	2	5	-4	7	5	2	12	-12	-4	1	3	65	-60
0	7	1	16	16	-6	2	2	24	-22	-9	4	2	16	17	8	5	2	5	-5	-3	1	3	79	71
-10	0	2	27	30	-5	2	2	13	13	-8	4	2	6	6	-6	6	2	15	15	-2	1	3	8	-9
-8	0	2	12	-10	-4	2	2	21	20	-7	4	2	35	-38	-5	6	2	4	-6	-1	1	3	41	-42
-6	0	2	76	74	-3	2	2	45	38	-6	4	2	14	-13	-4	6	2	10	-11	0	1	3	62	-64
-4	0	2	30	-36	-2	2	2	34	-30	-5	4	2	8	6	-3	6	2	8	8	1	1	3	13	17
-2	0	2	41	41	0	2	2	23	-21	-4	4	2	21	20	-1	6	2	16	19	2	1	3	43	40
0	0	2	79	42	1	2	2	47	44	-3	4	2	35	-32	0	6	2	5	6	3	1	3	30	-26
2	0	2	135	-137	2	2	2	5	3	-2	4	2	47	40	1	6	2	14	14	4	1	3	13	-14
4	0	2	36	34	3	2	2	113	104	-1	4	2	41	-39	2	6	2	34	-32	5	1	3	11	-9
6	0	2	94	-95	4	2	2	28	-26	0	4	2	39	-38	3	6	2	20	-19	6	1	3	25	-27
8	0	2	38	39	5	2	2	24	-32	2	4	2	4	3	4	6	2	33	33	7	1	3	9	8
10	0	2	41	-43	6	2	2	40	40	3	4	2	57	-49	6	6	2	27	-28	8	1	3	13	13
-10	1	2	17	-10	7	2	2	48	51	4	4	2	20	-19	7	6	2	6	7	9	1	3	34	-35
-9	1	2	10	-11	1	2	2	6	-7	5	4	2	30	31	-3	7	2	23	24	-8	2	3	9	7
-8	1	2	27	26	0	2	2	35	-38	6	4	2	34	34	-2	7	2	25	-26	-6	2	3	7	-8
-7	1	2	51	53	-6	3	2	14	14	7	4	2	45	-47	-1	7	2	16	-21	-5	2	3	44	41
-6	1	2	23	-21	-8	3	2	10	-11	8	4	2	25	-26	0	7	2	35	39	-4	2	3	80	70
-5	1	2	48	-45	-7	3	2	63	-61	9	4	2	24	27	1	7	2	25	30	-3	2	3	22	-19
-4	1	2	113	107	-6	3	2	6	-5	-8	5	2	18	-19	-4	0	3	3	3	-2	2	3	125	-107
-3	1	2	24	21	-5	3	2	67	59	-7	5	2	5	5	-7	0	3	34	32	-1	2	3	18	18
-2	1	2	133	-120	-4	3	2	15	13	-6	5	2	40	39	-5	0	3	69	-63	0	2	3	34	36
-1	1	2	47	-44	-3	3	2	106	-92	-5	5	2	15	-15	-1	0	3	193	-203	1	2	3	42	46
0	1	2	156	193	-2	3	2	47	-40	-4	5	2	49	-45	1	0	3	107	123	2	2	3	91	-91
1	1	2	101	107	-1	3	2	102	96	-3	5	2	41	36	3	0	3	117	-112	3	2	3	78	75
2	1	2	61	-56	0	3	2	41	-41	-2	5	2	81	75	5	0	3	70	70	4	2	3	104	102
3	1	2	32	-34	1	3	2	118	-122	-1	5	2	29	-32	7	0	3	81	-85	5	2	3	30	-28
4	1	2	111	107	2	3	2	23	-19	0	5	2	43	-40	9	0	3	34	35	6	2	3	58	-58
5	1	2	23	23	3	3	2	101	93	1	5	2	6	2	-10	1	3	10	10	7	2	3	36	40
6	1	2	27	-26	4	3	2	9	-3	2	5	2	61	53	-9	1	3	30	-33	8	2	3	19	20
7	1	2	23	-24	5	3	2	28	-28	3	5	2	40	-38	-8	1	3	26	-25	9	2	3	8	-8
8	1	2	23	24	6	3	2	46	-25	4	5	2	41	-38	-7	1	3	72	71	-9	3	3	16	-18

H	K	L	FL	FC
-8	3	3	38	39
-7	3	3	10	-10
-6	3	3	50	-49
-4	3	3	110	108
-3	3	3	16	16
-2	3	3	43	-36
-1	3	3	51	-48
0	3	3	66	66
1	3	3	51	-52
2	3	3	3	1
3	3	3	33	29
4	3	3	15	15
6	3	3	45	44
8	3	3	10	-15
-8	4	3	9	-8
-7	4	3	24	-24
-4	4	3	35	-30
-3	4	3	34	-30
-2	4	3	46	37
-1	4	3	40	39
0	4	3	98	-99
1	4	3	96	-104
2	4	3	81	77
3	4	3	20	17
4	4	3	44	-41
5	4	3	43	-42
6	4	3	44	45
7	4	3	21	22
8	4	3	25	-26
9	4	3	25	-27
-8	5	3	14	-13
-7	5	3	28	-30
-5	5	3	39	38
-4	5	3	13	-11
-3	5	3	31	-27
-2	5	3	32	29
-1	5	3	48	51
0	5	3	33	-33
1	5	3	14	-16
2	5	3	33	-30
3	5	3	10	-10
5	5	3	4	3
6	5	3	5	-3
7	5	3	13	-14
-7	6	3	6	7
-6	6	3	9	8
-5	6	3	19	-19
-4	6	3	15	-15
-3	6	3	49	46
-2	6	3	23	23
-1	6	3	30	-35
0	6	3	14	12
1	6	3	47	53
2	6	3	12	12
3	6	3	49	-47
4	6	3	7	-6
5	6	3	42	43
6	6	3	8	7
7	6	3	22	-25
-2	7	3	9	7
-10	0	4	14	15
-8	0	4	43	-44
-6	0	4	70	66
-4	0	4	144	-136
-2	0	4	31	-30
0	0	4	135	-158
2	0	4	66	69
4	0	4	52	-52
6	0	4	8	-9
8	0	4	29	-32
-10	1	4	20	21
-9	1	4	8	8
-8	1	4	16	-15
-6	1	4	27	26
-5	1	4	3	3
-4	1	4	41	37
-3	1	4	10	-11
-2	1	4	31	-31
-1	1	4	12	-9
0	1	4	40	46
1	1	4	45	47
2	1	4	52	-54
3	1	4	9	-10
4	1	4	72	71
5	1	4	12	13
6	1	4	54	-53
7	1	4	51	-53
8	1	4	24	26
9	1	4	25	26
-9	2	4	35	-38
-8	2	4	33	34
-7	2	4	48	47
-6	2	4	4	-5
-5	2	4	56	-49
-4	2	4	50	43
-3	2	4	123	110
-2	2	4	39	-33
-1	2	4	137	-134
0	2	4	28	34
1	2	4	54	57
2	2	4	22	18
3	2	4	60	-58
4	2	4	54	53
5	2	4	44	44
6	2	4	5	-6
7	2	4	25	-28
8	2	4	13	14
9	2	4	19	-21
-9	3	4	15	-18
-8	3	4	12	-14
-7	3	4	13	12
-6	3	4	15	16
-5	3	4	8	-8
-4	3	4	24	24
-3	3	4	5	7
-2	3	4	7	-6
-1	3	4	73	68
0	3	4	15	-13
1	3	4	38	-43
2	3	4	22	-20
3	3	4	68	65
4	3	4	59	56
5	3	4	57	-57
7	3	4	56	58
8	3	4	5	-2
9	3	4	36	-37
-9	4	4	10	10
-8	4	4	12	12
-7	4	4	42	-42
-6	4	4	47	-46
-5	4	4	53	46
-4	4	4	42	37
-3	4	4	52	-47
-2	4	4	25	-22
-1	4	4	58	51
0	4	4	45	47
1	4	4	45	-47
2	4	4	65	-67
3	4	4	61	61
4	4	4	21	21
5	4	4	6	-4
6	4	4	8	8
7	4	4	12	13
-8	5	4	16	15
-7	5	4	22	-23
-6	5	4	13	-14
-5	5	4	19	-17
-4	5	4	14	-14
-3	5	4	5	2
-2	5	4	2	-1
-1	5	4	3	-5
0	5	4	32	-34
1	5	4	13	-16
2	5	4	40	41
3	5	4	42	-40
4	5	4	56	-55
5	5	4	25	26
6	5	4	37	36
7	5	4	15	-14
8	5	4	27	-30
-6	6	4	27	28
-5	6	4	6	5
-4	6	4	44	-46
-3	6	4	20	-18
-2	6	4	59	58
-1	6	4	18	20
0	6	4	55	-57
2	6	4	27	28
3	6	4	17	-18
4	6	4	21	-22

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	6	4	12	-14	8	1	5	10	-19	6	3	5	45	-46	5	5	5	48	-49	-4	1	6	96	-89
6	6	4	[illegible]	11	-4	2	5	13	-14	7	3	5	10	10	6	5	5	23	24	-3	1	6	44	-40
-4	7	4	16	-16	-8	2	5	44	-45	8	3	5	22	23	7	5	5	24	25	-2	1	6	107	100
-3	7	4	14	13	-7	2	5	33	31	9	3	5	5	4	-7	6	5	27	-25	-1	1	6	5	-4
-2	7	4	[illegible]	-4	-6	2	5	35	32	-8	4	5	23	24	-5	6	5	28	28	0	1	6	73	-83
-1	7	4	6	-7	-5	2	5	7	6	-7	4	5	8	7	-4	6	5	17	-17	1	1	6	98	-105
0	7	4	28	27	-4	2	5	23	-26	-6	4	5	32	-30	-3	6	5	18	-17	2	1	6	6	-7
-6	0	5	20	22	-3	2	5	14	14	-5	4	5	48	-45	-2	6	5	14	-13	3	1	6	37	41
-7	0	5	74	-72	-2	2	5	63	55	-4	4	5	54	48	-1	6	5	22	25	4	1	6	7	-6
-5	0	5	36	33	-1	2	5	43	41	-3	4	5	29	28	0	6	5	7	8	5	1	6	14	-12
-3	0	5	73	-69	0	2	5	53	-57	-2	4	5	15	-12	2	6	5	4	1	6	1	6	9	8
-1	0	5	52	-49	1	2	5	58	55	-1	4	5	5	-3	3	6	5	16	-16	8	1	6	2	-2
1	0	5	50	54	2	2	5	18	-17	0	4	5	13	14	4	6	5	19	-20	9	1	6	13	14
3	0	5	17	13	3	2	5	11	-10	1	4	5	23	-25	5	6	5	20	22	-7	2	6	14	-12
5	0	5	40	36	4	2	5	29	39	2	4	5	40	40	6	6	5	12	-13	-5	2	6	30	-26
7	0	5	44	-47	5	2	5	21	-21	3	4	5	13	-14	7	6	5	17	-17	-4	2	6	5	-3
6	0	5	50	50	6	2	5	28	-28	4	4	5	10	-10	-3	7	5	18	18	-3	2	6	70	63
-9	1	5	11	-19	8	2	5	15	16	5	4	5	20	-20	-2	7	5	21	24	-2	2	6	52	-46
-8	1	5	11	-17	9	2	5	22	-23	6	4	5	29	28	-1	7	5	24	-30	-1	2	6	79	-83
-7	1	5	19	17	-6	3	5	3	-4	7	4	5	30	32	0	7	5	18	-23	0	2	6	27	27
-6	1	5	42	40	-1	3	5	28	26	8	4	5	20	-21	-8	0	6	3	2	1	2	6	11	11
-5	1	5	84	-79	-7	3	5	8	-10	-8	5	5	7	-7	-6	0	6	11	9	2	2	6	45	-52
-4	1	5	46	-43	-6	3	5	34	-29	-7	5	5	12	-11	-4	0	6	17	14	3	2	6	101	-104
-3	1	5	48	42	-5	3	5	21	31	-6	5	5	14	-13	-2	0	6	94	90	4	2	6	13	13
-2	1	5	20	24	-4	3	5	76	66	-5	5	5	36	35	0	0	6	86	-94	5	2	6	78	79
-1	1	5	153	-153	-3	3	5	13	27	-4	5	5	27	-24	2	0	6	163	179	6	2	6	45	-47
0	1	5	68	-75	-2	3	5	56	-58	-3	5	5	52	-47	4	0	6	34	-35	7	2	6	51	-52
1	1	5	41	-42	-1	3	5	38	-34	-2	5	5	28	26	6	0	6	65	67	8	2	6	10	12
2	1	5	95	104	0	3	5	116	120	-1	5	5	54	56	8	0	6	48	-49	9	2	6	22	23
3	1	5	114	-120	1	3	5	15	15	0	5	5	27	-24	-9	1	6	10	11	-9	3	6	25	-27
4	1	5	31	-32	2	3	5	110	-113	1	5	5	54	-59	-8	1	6	54	-53	-8	3	6	6	-4
5	1	5	50	49	3	3	5	24	24	2	5	5	8	7	-7	1	6	35	-33	-7	3	6	55	55
6	1	5	23	22	4	3	5	50	48	3	5	5	52	54	-6	1	6	32	30	-6	3	6	10	9
7	1	5	61	-63	5	3	5	39	40	4	5	5	22	-22	-5	1	6	59	52	-5	3	6	75	-66

H	K	L	FO	FC
-4	3	6	27	22
-3	3	6	99	87
-2	3	6	30	30
-1	3	6	43	-41
0	3	6	6	6
1	3	6	50	62
2	3	6	4	-2
3	3	6	50	-60
4	3	6	19	19
6	3	6	4	3
7	3	6	10	10
9	3	6	13	-14
-7	4	6	12	12
-6	4	6	15	-14
-5	4	6	29	27
-3	4	6	4	-3
-2	4	6	6	6
-1	4	6	54	54
0	4	6	52	52
1	4	6	45	-45
2	4	6	39	-40
3	4	6	63	63
4	4	6	36	36
5	4	6	40	-40
6	4	6	21	-21
7	4	6	31	27
8	4	6	28	30
-8	5	6	22	23
-7	5	6	19	-21
-6	5	6	48	-47
-5	5	6	9	5
-4	5	6	31	27
-3	5	6	8	-7
-2	5	6	61	-60
-1	5	6	38	41
0	5	6	48	51
1	5	6	6	-3
2	5	6	24	-23
3	5	6	7	8
4	5	6	9	9
5	5	6	6	-6
6	5	6	8	9
7	5	6	6	-6
-6	6	6	17	-17
-5	6	6	29	-29
-4	6	6	27	28
-3	6	6	33	-35
-2	6	6	31	35
-1	6	6	11	-13
0	6	6	4	2
-5	7	6	16	17
-4	7	6	33	-35
-3	7	6	21	-22
-2	7	6	20	22
-1	7	6	8	10
0	7	6	11	-13
-9	0	7	12	13
-7	0	7	47	-44
-5	0	7	125	118
-3	0	7	56	-54
-1	0	7	89	94
1	0	7	133	-134
3	0	7	138	146
5	0	7	16	-13
7	0	7	33	35
9	0	7	3	-5
-9	1	7	21	23
-8	1	7	9	8
-7	1	7	60	-58
-5	1	7	7	7
-4	1	7	43	40
-3	1	7	18	-15
-2	1	7	7	5
-1	1	7	20	17
0	1	7	13	-13
1	1	7	15	-15
2	1	7	52	56
3	1	7	54	-56
4	1	7	15	14
5	1	7	81	82
6	1	7	31	32
7	1	7	32	-32
8	1	7	24	-27
9	1	7	39	40
-9	2	7	15	-16
-8	2	7	42	-42
-7	2	7	20	18
-6	2	7	17	16
-5	2	7	29	-24
-4	2	7	78	-71
-3	2	7	34	33
-2	2	7	134	126
-1	2	7	67	-72
0	2	7	125	-134
1	2	7	22	24
2	2	7	45	48
3	2	7	83	-85
4	2	7	53	-55
5	2	7	14	13
6	2	7	59	62
7	2	7	23	-23
8	2	7	11	-10
9	2	7	8	-9
-8	3	7	7	7
-6	3	7	29	-30
-7	3	7	8	-10
-6	3	7	15	13
-5	3	7	7	7
-4	3	7	71	-65
-3	3	7	35	33
-2	3	7	25	-23
-1	3	7	20	20
0	3	7	14	16
1	3	7	10	7
2	3	7	81	-85
4	3	7	12	12
5	3	7	12	12
6	3	7	49	-49
8	3	7	32	33
9	3	7	5	-5
-8	4	7	20	20
-7	4	7	26	26
-6	4	7	28	-26
-5	4	7	41	-37
-4	4	7	70	65
-3	4	7	39	35
-2	4	7	53	-49
-1	4	7	9	-7
0	4	7	61	61
1	4	7	48	50
2	4	7	58	-63
3	4	7	34	-33
4	4	7	22	21
5	4	7	28	28
6	4	7	22	-23
8	4	7	9	10
-8	5	7	16	18
-7	5	7	21	22
-6	5	7	14	-14
-5	5	7	18	-17
-4	5	7	8	8
-2	5	7	17	16
-1	5	7	9	-9
0	5	7	24	25
1	5	7	8	-9
2	5	7	20	18
3	5	7	19	19
4	5	7	17	-20
5	5	7	35	-37
6	5	7	21	21
7	5	7	22	23
-8	6	7	18	-22
-5	6	7	29	28
-4	6	7	3	1
-3	6	7	48	-47
-2	6	7	17	-17
-1	6	7	47	53
0	6	7	13	14
1	6	7	41	-44
3	6	7	31	33
5	6	7	28	-29
6	6	7	10	-10
-4	7	7	5	6
-3	7	7	14	-15
-1	7	7	7	-8
0	7	7	8	-9
-8	0	8	44	42

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	0	8	42	-42	-1	2	8	78	83	1	4	8	5	-2	-3	7	8	14	-15	-8	2	9	21	21
-4	0	8	148	142	0	2	8	67	-71	2	4	8	21	22	-2	7	8	14	15	-7	2	9	12	-12
-2	0	8	82	-75	1	2	8	51	-51	3	4	8	18	-17	-1	7	8	0	10	-6	2	9	31	-30
0	0	8	39	40	3	2	8	16	14	4	4	8	17	-17	0	7	8	25	-29	-5	2	9	4	-3
2	0	8	0	6	5	2	8	21	23	5	4	8	15	-15	-9	0	9	18	-10	-4	2	9	6	3
4	0	8	13	11	6	2	8	10	-10	6	4	8	8	-9	-7	0	9	34	31	-3	2	9	16	-17
6	0	8	19	22	7	2	8	13	14	7	4	8	11	10	-5	0	9	18	16	-2	2	9	60	59
8	0	8	36	-36	8	2	8	18	19	8	4	8	14	14	-3	0	9	35	33	-1	2	9	10	-10
-8	1	8	11	-1	-6	3	8	6	-5	-7	5	8	5	7	-1	0	9	17	-13	0	2	9	28	-31
-7	1	8	12	-12	-7	3	8	13	13	-6	5	8	8	-7	1	0	9	62	-66	1	2	9	12	16
-6	1	8	1	-11	-6	3	8	8	-6	-5	5	8	6	8	3	0	9	98	100	2	2	9	53	54
-5	1	8	44	43	-5	3	8	50	-46	-4	5	8	38	38	5	0	9	56	-56	3	2	9	27	-28
-4	1	8	20	-17	-4	3	8	8	-8	-3	5	8	11	-12	7	0	9	39	39	4	2	9	47	-48
-3	1	8	27	-24	-3	3	8	41	38	-2	5	8	33	-30	9	0	9	53	-54	5	2	9	49	51
-2	1	8	113	109	-2	3	8	21	19	-1	5	8	31	33	-8	1	9	35	37	6	2	9	69	70
-1	1	8	4	1	-1	3	8	73	-74	0	5	8	54	57	-8	1	9	10	8	7	2	9	23	-24
0	1	8	87	-85	0	3	8	20	-21	2	5	8	33	-34	-7	1	9	40	-38	8	2	9	30	-31
1	1	8	74	-81	1	3	8	83	87	3	5	8	17	17	-6	1	9	30	-27	9	2	9	17	17
2	1	8	83	88	2	3	8	68	-69	4	5	8	53	53	-5	1	9	75	70	-8	3	9	31	-30
3	1	8	87	91	3	3	8	83	-86	5	5	8	22	-22	-4	1	9	66	60	-7	3	9	16	-18
4	1	8	55	-55	4	3	8	24	-25	6	5	8	30	-30	-3	1	9	31	-30	-6	3	9	45	43
5	1	8	23	-20	5	3	8	60	61	7	5	8	17	17	-2	1	9	35	-36	-5	3	9	12	-10
6	1	8	77	79	6	3	8	5	-4	-6	6	8	31	-33	-1	1	9	138	146	-4	3	9	95	-86
7	1	8	24	25	7	3	8	27	-29	-4	6	8	25	24	0	1	9	30	33	-3	3	9	9	-9
8	1	8	22	-22	8	3	8	9	-9	-3	6	8	5	-6	1	1	9	68	-66	-2	3	9	86	85
9	1	8	25	-25	-8	4	8	9	-7	-2	6	8	28	-29	2	1	9	58	-60	-1	3	9	18	15
-9	2	8	37	40	-7	4	8	33	33	-1	6	8	9	-9	3	1	9	76	80	0	3	9	50	-55
-8	2	8	3	-28	-6	4	8	35	34	0	6	8	25	25	4	1	9	34	33	1	3	9	3	-3
-7	2	8	52	-48	-5	4	8	52	-50	1	6	8	14	15	5	1	9	3	-2	2	3	9	66	66
-6	2	8	5	4	-4	4	8	32	-28	2	6	8	12	-12	6	1	9	22	-22	3	3	9	34	-32
-5	2	8	48	42	-3	4	8	30	30	3	6	8	17	17	7	1	9	24	24	4	3	9	33	-31
-4	2	8	62	-57	-2	4	8	42	41	4	6	8	8	-7	8	1	9	8	-7	5	3	9	7	-6
-3	2	8	12	-13	-1	4	8	46	-43	5	6	8	6	7	9	1	9	10	11	6	3	9	27	27
-2	2	8	25	24	0	4	8	24	25	-4	7	8	12	-14	-9	2	9	8	9	7	3	9	7	8

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	3	9	3	3	-4	6	9	13	13	2	1	10	19	19	2	3	10	36	-35	7	5	10	4	1
-8	4	9	18	-19	-3	6	9	3	-6	3	1	10	7	3	4	3	10	17	-15	-6	6	10	14	-16
-6	4	9	11	12	-2	6	9	9	-8	4	1	10	20	-20	5	3	10	19	21	-5	6	10	12	13
-5	4	9	4	-11	-1	6	9	19	22	5	1	10	12	-13	7	3	10	28	-29	-4	6	10	20	20
-4	4	9	20	-15	0	6	9	3	3	6	1	10	29	31	1	3	10	4	6	-3	6	10	15	14
-3	4	9	23	-23	1	6	9	18	-17	7	1	10	14	16	-6	4	10	31	30	-2	6	10	40	-44
-2	4	9	25	-24	2	6	9	14	14	8	1	10	23	-25	-5	4	10	47	-46	-1	6	10	4	-6
-1	4	9	11	-11	3	6	9	25	26	9	1	10	21	-21	-4	4	10	30	-29	0	6	10	42	45
0	4	9	15	15	4	6	9	10	18	-9	2	10	16	18	-3	4	10	31	32	1	6	10	13	12
1	4	9	30	31	5	6	9	33	-36	-8	2	10	6	-5	-2	4	10	20	21	2	6	10	44	-43
2	4	9	56	-57	-5	7	9	23	27	-7	2	10	21	-21	-1	4	10	44	-46	3	6	10	10	12
3	4	9	23	-24	-4	7	9	14	15	-6	2	10	12	10	0	4	10	25	-26	4	6	10	34	34
4	4	9	27	26	-3	7	9	25	-27	-5	2	10	23	19	1	4	10	52	56	5	6	10	7	5
5	4	9	7	9	-2	7	9	16	-20	-4	2	10	16	-15	2	4	10	43	41	6	6	10	28	-28
6	4	9	31	-32	-1	7	9	19	20	-3	2	10	52	-48	3	4	10	52	-53	-5	7	10	7	-8
7	4	9	22	-22	0	7	9	12	14	-2	2	10	59	59	4	4	10	52	-52	-4	7	10	18	19
8	4	9	23	24	-6	8	10	54	-52	-1	2	10	99	105	5	4	10	36	36	-3	7	10	14	16
-7	5	9	29	30	-5	8	10	74	70	0	2	10	30	-31	6	4	10	5	6	-2	7	10	19	-22
-6	5	9	9	-8	-2	8	10	143	-121	1	2	10	78	-80	7	4	10	21	-21	-9	8	11	36	-41
-5	5	9	35	-34	0	8	10	48	54	2	2	10	61	62	8	4	10	17	-19	-7	8	11	30	30
-4	5	9	18	17	2	8	10	144	-146	3	2	10	55	56	-7	5	10	20	22	-5	8	11	108	-104
-3	5	9	42	41	4	8	10	40	41	4	2	10	6	-7	-6	5	10	32	33	-3	8	11	84	82
-2	5	9	24	-25	6	8	10	57	-59	5	2	10	70	-71	-5	5	10	20	-20	-1	8	11	79	-81
-1	5	9	53	-57	8	8	10	16	14	6	2	10	45	46	-4	5	10	17	-16	1	8	11	21	22
0	5	9	34	36	-9	1	10	16	-18	7	2	10	41	40	-3	5	10	9	-8	3	8	11	77	-78
1	5	9	42	42	-8	1	10	49	49	-7	3	10	35	-35	-2	5	10	23	22	5	8	11	9	7
2	5	9	8	-10	-7	1	10	10	9	-6	3	10	17	-16	-1	5	10	21	-23	9	8	11	16	-17
3	5	9	34	-35	-6	1	10	41	-39	-5	3	10	40	39	0	5	10	19	-18	-8	1	11	5	-4
4	5	9	7	-8	-5	1	10	24	-22	-4	3	10	23	-23	1	5	10	13	13	-8	1	11	11	-12
5	5	9	20	21	-4	1	10	73	67	-3	3	10	48	-46	2	5	10	17	15	-7	1	11	14	12
6	5	9	10	-11	-3	1	10	37	36	-2	3	10	13	-14	3	5	10	8	-6	-6	1	11	7	-9
7	5	9	15	-15	-2	1	10	4	-4	-1	3	10	29	30	4	5	10	22	23	-5	1	11	4	4
-6	6	9	10	11	-1	1	10	5	-4	0	3	10	2	-2	5	5	10	29	-29	-4	1	11	17	14
-5	6	9	7	-5	0	1	10	42	49	1	3	10	21	22	6	5	10	13	-12	-3	1	11	44	-44

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	1	11	47	51	2	3	11	85	85	7	5	11	34	-34	-1	1	12	26	-30	0	3	12	38	41
0	1	11	4	6	3	3	11	12	-13	-6	6	11	7	7	0	1	12	86	92	1	3	12	62	-63
1	1	11	47	-48	4	3	11	46	-46	-5	6	11	23	-24	1	1	12	24	23	2	3	12	6	5
2	1	11	60	-19	5	3	11	3	2	-3	6	11	31	32	2	1	12	68	-71	3	3	12	70	66
3	1	11	30	30	6	3	11	49	51	-2	6	11	9	-10	3	1	12	65	-62	4	3	12	6	6
4	1	11	34	34	7	3	11	17	16	-1	6	11	32	-34	4	1	12	15	15	5	3	12	55	-54
5	1	11	80	-80	8	3	11	33	-33	0	6	11	11	-12	5	1	12	40	41	6	3	12	8	8
6	1	11	24	-25	-8	4	11	23	-24	1	6	11	36	37	6	1	12	52	-52	7	3	12	19	18
7	1	11	32	32	-7	4	11	16	-15	3	6	11	21	-20	8	1	12	15	15	8	3	12	17	15
8	1	11	24	25	-6	4	11	30	30	4	6	11	6	3	-8	2	12	23	23	-7	4	12	17	-18
9	1	11	32	-33	-5	4	11	18	16	5	6	11	7	7	-7	2	12	29	29	-5	4	12	31	28
-9	2	11	19	20	-4	4	11	62	-62	6	6	11	6	-6	-6	2	12	12	-13	-3	4	12	5	-4
-8	2	11	42	44	-3	4	11	60	-56	-4	7	11	8	8	-5	2	12	49	-48	-2	4	12	43	-43
-7	2	11	23	-22	-2	4	11	50	52	-3	7	11	3	-1	-4	2	12	34	33	-1	4	12	32	34
-6	2	11	46	-45	-1	4	11	19	21	-2	7	11	3	-1	-3	2	12	5	-3	0	4	12	5	-6
-5	2	11	31	30	0	4	11	31	-32	-1	7	11	4	5	-2	2	12	14	16	1	4	12	16	16
-4	2	11	54	53	1	4	11	21	-22	0	7	11	14	15	-1	2	12	13	-13	2	4	12	10	10
-3	2	11	8	-4	2	4	11	29	28	-8	0	12	45	-46	0	2	12	11	-11	3	4	12	11	-12
-2	2	11	41	-41	3	4	11	29	29	-6	0	12	22	22	1	2	12	17	-15	4	4	12	19	-19
-1	2	11	57	63	4	4	11	15	-15	-4	0	12	47	-42	2	2	12	25	24	5	4	12	33	33
0	2	11	63	66	5	4	11	26	-26	-2	0	12	23	23	3	2	12	7	-7	7	4	12	14	-13
1	2	11	9	-8	6	4	11	11	10	0	0	12	21	21	4	2	12	5	-6	-7	5	12	7	9
2	2	11	34	-37	-4	5	11	7	6	2	0	12	63	-62	5	2	12	65	-64	-6	5	12	17	17
3	2	11	31	30	-3	5	11	14	-15	4	0	12	32	28	6	2	12	22	22	-5	5	12	12	-13
5	2	11	8	7	-2	5	11	14	14	6	0	12	10	-10	7	2	12	38	39	-4	5	12	28	-28
6	2	11	14	-14	-2	5	11	30	-32	8	0	12	38	40	8	2	12	19	-20	-3	5	12	4	1
-1	3	11	27	21	-1	5	11	25	-26	-9	1	12	9	-10	-8	3	12	11	12	-2	5	12	36	39
-0	3	11	7	7	0	5	11	10	11	-8	1	12	21	21	-7	3	12	15	-16	-1	5	12	34	-37
-5	3	11	19	-19	1	5	11	26	26	-7	1	12	2	0	-6	3	12	9	-9	0	5	12	53	-53
-3	3	11	5	-4	2	5	11	13	-11	-6	1	12	44	-45	-5	3	12	59	58	1	5	12	32	34
-2	3	11	42	40	3	5	11	40	-39	-5	1	12	36	-35	-4	3	12	17	-18	2	5	12	51	50
-1	3	11	25	20	4	5	11	4	6	-4	1	12	49	48	-3	3	12	50	-51	3	5	12	22	-20
0	3	11	37	-41	5	5	11	42	40	-3	1	12	43	43	-2	3	12	10	9	4	5	12	38	-35
1	3	11	16	19	6	5	11	27	-27	-2	1	12	98	-100	-1	3	12	69	72	5	5	12	9	8

H	K	L	FO	FC
6	5	12	20	20
-6	6	12	19	21
-5	6	12	9	8
-4	6	12	16	-16
-3	6	12	9	9
-2	6	12	4	5
-1	6	12	17	-18
1	6	12	12	-13
2	6	12	3	-2
3	6	12	8	-6
-4	7	12	19	21
-3	7	12	21	21
-2	7	12	23	-24
-1	7	12	10	-11
0	7	12	15	14
0	8	12	3	3
-7	0	13	12	-9
-5	0	13	46	-48
-3	0	13	56	56
-1	0	13	45	-47
1	0	13	61	65
3	0	13	95	-93
5	0	13	82	81
7	0	13	21	-21
-8	1	13	14	-14
-7	1	13	34	36
-6	1	13	15	16
-5	1	13	70	-68
-4	1	13	38	-38
-3	1	13	17	17
-2	1	13	42	44
-1	1	13	68	-74
0	1	13	17	-19
1	1	13	28	27
2	1	13	16	12
3	1	13	45	-44
4	1	13	5	7
5	1	13	22	-21
6	1	13	10	9
7	1	13	6	4
8	1	13	13	12
-8	2	13	4	2
-6	2	13	5	-3
-5	2	13	14	15
-4	2	13	4	-5
-2	2	13	51	-54
-1	2	13	25	24
0	2	13	63	67
1	2	13	51	-52
2	2	13	61	-63
3	2	13	21	19
4	2	13	36	34
5	2	13	46	-44
6	2	13	55	-54
7	2	13	10	10
8	2	13	39	39
-8	3	13	30	31
-7	3	13	15	15
-6	3	13	37	-39
-5	3	13	5	7
-4	3	13	54	52
-3	3	13	8	7
-2	3	13	73	-76
-1	3	13	26	28
0	3	13	23	24
1	3	13	32	32
2	3	13	21	-21
3	3	13	5	2
4	3	13	6	9
5	3	13	6	4
6	3	13	10	-8
7	3	13	3	4
8	3	13	20	-20
-7	4	13	2	-1
-6	4	13	5	6
-5	4	13	23	22
-4	4	13	12	-12
-3	4	13	17	-17
-2	4	13	37	41
-1	4	13	14	16
0	4	13	27	-28
1	4	13	14	-13
2	4	13	49	46
3	4	13	56	54
4	4	13	38	-37
5	4	13	21	-21
6	4	13	40	37
7	4	13	21	21
-7	5	13	24	-27
-6	5	13	17	20
-5	5	13	26	25
-4	5	13	16	-16
-3	5	13	28	-30
-2	5	13	11	11
-1	5	13	19	20
0	5	13	17	-17
1	5	13	38	-37
2	5	13	30	29
3	5	13	10	8
4	5	13	4	4
-5	6	13	3	-5
-3	6	13	13	11
-1	6	13	30	-30
0	6	13	17	-16
1	6	13	33	33
2	6	13	10	-9
3	6	13	36	-34
-4	7	13	11	-11
-3	7	13	21	24
-2	7	13	13	13
-1	7	13	19	-20
0	7	13	7	-6
-8	0	14	9	-7
-6	0	14	41	40
-4	0	14	64	-64
-2	0	14	117	123
0	0	14	28	-29
2	0	14	84	80
4	0	14	45	-44
6	0	14	54	54
8	0	14	4	-6
-8	1	14	23	-25
-7	1	14	10	-11
-6	1	14	15	16
-4	1	14	39	-38
-3	1	14	6	-5
-2	1	14	24	-25
-1	1	14	22	25
0	1	14	27	26
1	1	14	19	19
2	1	14	23	-19
3	1	14	33	-29
4	1	14	28	26
5	1	14	35	32
6	1	14	39	-37
7	1	14	16	-16
8	1	14	41	41
-8	2	14	2	4
-7	2	14	36	38
-6	2	14	23	-24
-5	2	14	43	-44
-4	2	14	8	9
-3	2	14	23	23
-2	2	14	49	-52
-1	2	14	60	-64
0	2	14	20	19
1	2	14	89	86
2	2	14	43	-43
3	2	14	38	-36
4	2	14	11	9
5	2	14	29	28
6	2	14	30	-29
7	2	14	6	-7
8	2	14	3	-2
-8	3	14	7	8
-7	3	14	18	18
-6	3	14	3	2
-5	3	14	9	-9
-3	3	14	3	3
-2	3	14	14	-12
-1	3	14	20	-21
0	3	14	29	21
1	3	14	32	-33
2	3	14	35	31
4	3	14	5	-5
5	3	14	48	-45
6	3	14	7	-7
7	3	14	27	26
-7	4	14	11	-12
-6	4	14	11	-10

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	4	14	34	34	-3	7	14	4	0	0	2	15	12	-10	-4	5	15	9	10	-5	1	16	20	20
-4	4	14	32	32	-2	7	14	6	6	2	2	15	28	28	-3	5	15	29	-29	-4	1	16	26	-25
-3	4	14	38	-38	-1	7	14	6	-8	3	2	15	24	-22	-2	5	15	16	17	-3	1	16	29	-29
-2	4	14	34	-34	-7	8	15	16	-16	4	2	15	7	6	-1	5	15	33	33	-2	1	16	46	49
-1	4	14	42	43	-5	8	15	30	28	5	2	15	19	-17	0	5	15	18	-17	-1	1	16	45	49
0	4	14	26	25	-3	8	15	30	-29	6	2	15	23	-20	1	5	15	45	-43	0	1	16	21	-19
1	4	14	43	-43	-1	8	15	74	82	7	2	15	8	7	2	5	15	30	27	1	1	16	18	-19
2	4	14	15	-13	1	8	15	5	-6	-7	3	15	15	15	3	5	15	38	35	2	1	16	78	73
3	4	14	41	42	3	8	15	12	13	-6	3	15	20	-20	4	5	15	4	-5	3	1	16	11	7
4	4	14	30	28	5	8	15	20	16	-4	3	15	30	32	5	5	15	26	-24	4	1	16	14	-14
5	4	14	26	-25	7	8	15	4	-4	-2	3	15	54	-54	6	5	15	14	13	5	1	16	18	-17
6	4	14	13	-12	-7	1	15	17	19	-1	3	15	21	-21	-5	6	15	23	25	6	1	16	23	23
7	4	14	8	7	-6	1	15	2	-1	0	3	15	40	41	-4	6	15	6	7	7	1	16	3	2
-6	5	14	12	-12	-5	1	15	14	-12	1	3	15	15	14	-3	6	15	21	-20	-6	2	16	6	-4
-5	5	14	17	17	-4	1	15	30	-30	2	3	15	54	-49	-2	6	15	11	12	-5	2	16	10	11
-4	5	14	11	13	-3	1	15	14	12	3	3	15	3	-1	-1	6	15	6	7	-4	2	16	12	-14
-3	5	14	12	13	-2	1	15	38	43	4	3	15	51	48	1	6	15	11	-10	-3	2	16	4	0
0	5	14	14	-14	-1	1	15	37	-39	5	3	15	18	-17	3	6	15	3	-3	-2	2	16	3	2
1	5	14	10	10	0	1	15	2	-2	6	3	15	43	-42	4	6	15	9	7	-1	2	16	15	-13
2	5	14	22	19	1	1	15	90	87	7	3	15	15	-15	-3	7	15	20	21	0	2	16	9	9
3	5	14	35	8	2	1	15	36	33	-7	4	15	16	17	-2	7	15	7	8	1	2	16	62	59
4	5	14	31	-29	3	1	15	46	-43	-6	4	15	21	-21	-1	7	15	12	-12	2	2	16	11	-10
5	5	14	28	25	4	1	15	47	-45	-4	4	15	25	25	0	7	15	21	-21	3	2	16	22	-17
6	5	14	25	24	5	1	15	62	58	-3	4	15	22	22	-8	0	16	23	24	4	2	16	21	21
-5	6	14	2	3	6	1	15	18	18	-2	4	15	28	-28	-6	0	16	4	-7	5	2	16	38	36
-4	6	14	26	-24	7	1	15	25	-24	-1	4	15	13	-12	-4	0	16	14	-12	6	2	16	14	-14
-3	6	14	6	-5	8	1	15	9	-11	0	4	15	13	11	-2	0	16	28	28	7	2	16	35	-34
-2	6	14	32	32	-8	2	15	22	-23	1	4	15	6	2	0	0	16	10	-8	-7	3	16	21	21
-1	6	14	7	-7	-7	2	15	7	7	2	4	15	11	-10	2	0	16	27	26	-6	3	16	12	11
0	6	14	32	-31	-6	2	15	40	42	3	4	15	25	23	4	0	16	78	-73	-5	3	16	39	-39
1	6	14	14	-13	-5	2	15	21	-23	4	4	15	8	-8	6	0	16	34	33	-4	3	16	16	-14
2	6	14	33	33	-4	2	15	49	-52	5	4	15	5	4	-8	1	16	13	-13	-3	3	16	40	40
3	6	14	7	-4	-2	2	15	16	15	-6	5	15	11	12	-7	1	16	8	-8	-2	3	16	19	-21
5	6	14	8	7	-1	2	15	45	-48	-5	5	15	11	11	-6	1	16	44	45	-1	3	16	58	-61

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	4	16	21	-19	-3	1	19	15	-14	-4	4	19	4	-5	1	1	20	21	20	3	4	20	22	-19
-4	4	16	12	-13	-2	1	19	13	-14	-2	4	19	6	-3	2	1	20	18	-16	4	4	20	19	-19
-3	4	16	27	26	-1	1	19	12	12	-1	4	19	5	5	4	1	20	12	-11	-3	5	20	15	16
-2	4	16	20	19	0	1	19	31	31	0	4	19	11	10	5	1	20	10	-9	-2	5	20	17	16
-1	4	16	23	-23	1	1	19	11	-12	1	4	19	6	-7	-4	2	20	8	8	-1	5	20	5	-3
0	4	16	34	-33	2	1	19	9	-4	2	4	19	5	-3	-5	2	20	20	20	0	5	20	11	-11
1	4	16	20	18	3	1	19	17	23	3	4	19	16	-15	-4	2	20	13	-15	2	5	20	9	7
2	4	16	7	-7	4	1	19	23	21	4	4	19	28	28	-3	2	20	21	-22	3	5	20	4	1
3	4	16	6	-6	5	1	19	17	-20	5	4	19	17	16	-2	2	20	19	21	-5	0	21	16	-18
5	4	16	5	5	6	1	19	14	-14	-4	5	19	8	10	-1	2	20	16	18	-3	0	21	47	49
-4	5	16	5	3	-4	2	19	11	-10	-3	5	19	24	23	0	2	20	24	-24	-1	0	21	43	-44
-2	5	16	14	-15	-3	2	19	15	15	-2	5	19	12	-11	1	2	20	58	-54	1	0	21	60	55
0	5	16	26	26	-4	2	19	15	16	-1	5	19	24	-24	2	2	20	22	21	5	0	21	25	24
1	5	16	30	-27	-3	2	19	12	-12	1	5	19	32	29	3	2	20	47	43	-6	1	21	8	10
2	5	16	32	-28	-1	2	19	8	7	2	5	19	23	-20	4	2	20	23	-21	-5	1	21	12	-11
3	5	16	7	6	0	2	19	32	-32	3	5	19	30	-28	5	2	20	30	-27	-3	1	21	3	0
4	5	16	27	24	1	2	19	24	23	4	5	19	7	8	-5	3	20	25	24	-2	1	21	10	-10
-3	6	16	6	6	2	2	19	20	17	-2	6	19	2	-1	-4	3	20	8	8	0	1	21	17	16
-2	6	16	22	-21	3	2	19	16	-15	0	6	19	5	3	-3	3	20	18	-18	1	1	21	40	-36
-1	6	16	7	6	4	2	19	15	-15	1	6	19	6	-7	-2	3	20	3	5	3	1	21	34	31
0	6	16	18	17	5	2	19	13	11	-6	0	20	3	-4	-1	3	20	30	30	4	1	21	23	20
1	6	16	3	2	6	2	19	10	18	-4	0	20	22	23	0	3	20	3	3	5	1	21	20	-19
2	6	16	11	-11	-4	3	19	20	20	-2	0	20	58	-61	1	3	20	21	-19	-5	2	21	14	14
-7	0	19	15	16	-5	3	19	10	11	0	0	20	49	47	2	3	20	7	7	-4	2	21	33	34
-5	0	19	24	-25	-4	3	19	31	-32	2	0	20	27	-26	3	3	20	4	-5	-3	2	21	26	-28
-3	0	19	18	-18	-3	3	19	10	12	4	0	20	49	46	4	3	20	16	15	-2	2	21	33	-33
-1	0	19	7	-6	-2	3	19	48	49	6	0	20	34	-32	5	3	20	3	2	-1	2	21	13	13
1	0	19	16	-16	-1	3	19	6	-6	-6	1	20	35	-37	-4	4	20	8	-9	0	2	21	23	22
3	0	19	37	34	0	3	19	44	-43	-5	1	20	15	-14	-3	4	20	22	21	1	2	21	36	-32
5	0	19	46	-44	2	3	19	33	31	-4	1	20	30	32	-2	4	20	16	15	2	2	21	34	-31
-7	1	19	23	-25	3	3	19	22	20	-3	1	20	9	9	-1	4	20	20	-20	3	2	21	6	-5
-6	1	19	8	-8	4	3	19	27	-26	-2	1	20	36	-36	0	4	20	18	-16	4	2	21	29	27
-5	1	19	31	31	5	3	19	6	4	-1	1	20	19	-18	1	4	20	35	33	5	2	21	15	-14
-4	1	19	15	16	-5	4	19	3	2	0	1	20	13	-12	2	4	20	11	10	-5	3	21	12	13

H	K	L	FC	FC
0	3	16	17	-15
1	3	16	36	35
3	3	16	27	-25
4	3	16	6	-6
5	3	16	24	23
6	3	16	14	-13
7	3	16	2	-2
-8	4	16	6	7
-7	4	16	8	-8
-6	4	16	22	21
-5	4	16	20	-19
-4	4	16	13	-10
-3	4	16	7	5
-2	4	16	12	14
-1	4	16	25	-23
0	4	16	29	-28
1	4	16	26	-28
2	4	16	24	22
3	4	16	32	29
4	4	16	43	-40
5	4	16	18	-18
6	4	16	23	-24
-6	5	16	16	-15
-5	5	16	16	16
-4	5	16	35	36
-3	5	16	5	-4
-2	5	16	28	-25
-1	5	16	7	6
0	5	16	32	30
1	5	16	20	-19
2	5	16	26	-25
3	5	16	19	17
4	5	16	12	11
-4	6	16	4	1
-3	6	16	2	4
-2	6	16	8	9

H	K	L	FC	FC
-1	0	16	17	16
0	0	16	24	-23
1	0	16	4	4
2	0	16	44	42
3	0	16	23	-20
-2	1	16	23	23
-1	1	16	15	15
0	1	16	18	-18
-7	1	17	15	-13
-5	0	17	18	17
-3	0	17	53	-54
-2	0	17	47	50
-1	0	17	52	-49
0	0	17	53	47
1	0	17	64	-61
2	0	17	20	19
-7	1	17	7	-7
-6	1	17	13	-14
-5	1	17	29	29
-4	1	17	12	-14
-3	1	17	12	-14
-2	1	17	14	-15
-1	1	17	14	16
0	1	17	5	3
1	1	17	9	9
2	1	17	4	-5
3	1	17	27	-24
4	1	17	47	25
-6	2	17	8	6
-5	2	17	24	-24
-4	2	17	30	30
-3	2	17	11	-11
-2	2	17	26	-25

H	K	L	FC	FC
-3	2	17	8	9
-2	2	17	40	43
-1	2	17	11	-12
0	2	17	48	-48
1	2	17	40	39
2	2	17	62	57
3	2	17	17	-15
4	2	17	31	-30
5	2	17	28	26
6	2	17	20	19
7	2	17	2	-1
-7	3	17	6	-6
-6	3	17	25	27
-4	3	17	8	-7
-3	3	17	14	-13
-2	3	17	23	23
-1	3	17	27	-26
0	3	17	3	2
1	3	17	7	-5
2	3	17	26	24
3	3	17	9	-7
4	3	17	7	-7
-4	4	17	16	-17
-3	4	17	12	-12
-2	4	17	22	21
-1	4	17	31	30
0	4	17	44	-43
1	4	17	34	-34
2	4	17	25	24
3	4	17	13	12
4	4	17	37	-34
-3	5	17	24	-22
-2	5	17	24	23
-1	5	17	22	21

H	K	L	FC	FC
0	4	17	24	-22
-5	5	17	19	-19
-4	5	17	14	13
-3	5	17	18	18
-2	5	17	5	-3
-1	5	17	4	4
0	5	17	17	-17
1	5	17	3	2
2	5	17	9	-9
3	5	17	12	12
4	5	17	8	-8
5	5	17	12	-12
-6	6	17	7	7
-3	6	17	21	-22
-2	6	17	8	7
-1	6	17	26	24
0	6	17	13	14
1	6	17	34	-32
2	6	17	7	-7
3	6	17	27	24
-6	0	18	36	-36
-4	0	18	23	23
-2	0	18	60	-63
0	0	18	11	12
2	0	18	32	-32
4	0	18	13	-12
6	0	18	20	-19
-7	1	18	3	3
-5	1	18	18	17
-3	1	18	3	-1
-1	1	18	3	-2
1	1	18	28	-30
3	1	18	31	33
-6	2	18	10	11

H	K	L	FC	FC
0	1	18	38	-37
1	1	18	19	-18
2	1	18	46	42
3	1	18	27	25
4	1	18	39	-36
5	1	18	33	-29
6	1	18	24	24
7	1	18	12	12
-7	2	18	21	-23
-6	2	18	26	27
-5	2	18	45	45
-4	2	18	8	-9
-3	2	18	33	-35
-2	2	18	29	30
-1	2	18	18	19
0	2	18	3	4
1	2	18	39	-37
2	2	18	26	26
3	2	18	20	18
4	2	18	12	11
5	2	18	8	-6
6	2	18	11	9
-5	3	18	7	-6
-3	3	18	34	32
-2	3	18	13	-13
-1	3	18	21	-21
0	3	18	14	-12
1	3	18	44	43
2	3	18	16	15
3	3	18	36	-34
4	3	18	11	9
5	3	18	50	45
6	3	18	7	7
-6	4	18	6	7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	3	21	7	-7	-4	1	22	25	27	3	3	22	25	24	-1	2	23	4	-3	3	1	24	3	-3
-3	3	21	11	12	-3	1	22	19	19	4	3	22	3	-1	0	2	23	22	21	-3	2	24	28	29
-2	3	21	6	8	-2	1	22	23	-24	-3	4	22	13	-14	1	2	23	18	-16	-1	2	24	21	-21
-1	3	21	20	-19	-1	1	22	27	-27	-1	4	22	9	9	2	2	23	30	-28	0	2	24	17	17
2	3	21	13	12	0	1	22	31	29	0	4	22	15	13	3	2	23	16	15	1	2	24	25	24
4	3	21	37	-35	1	1	22	24	21	1	4	22	10	-9	4	2	23	30	31	2	2	24	8	-8
-4	4	21	16	-17	2	1	22	36	-33	3	4	22	7	-8	-3	3	23	5	4	3	2	24	28	-27
-3	4	21	6	-7	3	1	22	16	-15	-5	0	23	16	15	-2	3	23	23	-23	0	3	24	2	-3
-2	4	21	29	29	4	1	22	38	36	-3	0	23	15	15	-1	3	23	4	-2	2	3	24	13	-12
-1	4	21	27	26	5	1	22	20	19	-1	0	23	19	-19	0	3	23	28	27	-3	0	25	22	-23
0	4	21	19	-19	-5	2	22	14	-15	1	0	23	28	28	1	3	23	14	-13	-1	0	25	11	12
1	4	21	16	-15	-3	2	22	27	27	3	0	23	19	-18	2	3	23	21	-19	1	0	25	34	-31
2	4	21	25	23	-2	2	22	16	-16	-5	1	23	16	-17	3	3	23	8	-8	-3	1	25	15	15
3	4	21	11	11	-1	2	22	10	-9	-4	1	23	8	-8	-1	4	23	18	18	-2	1	25	10	10
-2	5	21	10	10	1	2	22	5	-3	-3	1	23	36	37	0	4	23	20	-20	-1	1	25	8	-8
-1	5	21	10	-10	2	2	22	7	-6	-2	1	23	12	12	1	4	23	8	-8	0	1	25	22	-20
0	5	21	11	10	3	2	22	8	9	-1	1	23	17	-16	-4	0	24	15	-17	1	1	25	24	22
1	5	21	12	10	4	2	22	9	-8	0	1	23	22	-21	-2	0	24	22	23	2	1	25	10	10
2	5	21	4	-4	-4	3	22	7	7	1	1	23	32	31	0	0	24	44	-43	-2	2	25	22	23
-4	0	22	13	-12	-3	3	22	27	-27	2	1	23	12	10	2	0	24	25	23	0	2	25	10	-10
-2	0	22	16	16	-1	3	22	28	28	3	1	23	6	-5	-3	1	24	4	-5	1	2	25	17	15
0	0	22	7	-7	0	3	22	8	-7	4	1	23	4	-3	-2	1	24	18	19	0	0	26	20	-20
2	0	22	18	17	1	3	22	45	-43	-4	2	23	15	16	-1	1	24	9	-8	-1	1	26	13	14
4	0	22	22	21	2	3	22	12	-10	-3	2	23	9	-8	0	1	24	6	6	0	1	26	24	-24
-5	1	22	5	2																				

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. 95, 273 (1962).

2) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. 95, 2042 (1961).

3) R. F. Heck und D. S. BRESLOW, J. Am. Chem. Soc. 83, 4023 (1962).

4) W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. 314, 125 (1962).

5) R. F. HECK, J. Am. Chem. Soc. 85, 651 (1963).

6) Th. KRUCK, Angew. Chem. 76, 593 (1964) Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 3, 652 (1964).

7) W. HIEBER, W. BECK und E. LINDNER, Z. Naturforsch. 16, 229 (1961).

8) J. CHATT und F. A. HART, J. Chem. Soc. 1960, 1378.

9) W. D. HORROCKS Jr. und R. C. TAYLOR, Inorg. Chem. 2, 723 (1963).

10) L. S. MERIWETHER und M. L. F. FIENE, J. Am. Chem. Soc. 81, 4200 (1959).

11) G. R. VAN HECKE und W. D. HORROCKS, Jr. ibid. 5, 1960 (1966).

12) W. STROHMEIER und F. J. MÜLLER, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

13) R. POILBLANC und M. BIGORGNE, Bull. Soc. Chim. France. 1962 1301.

14) R. B. KING, Inorg. Chem. 2, 936 (1963).

15) W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. 91, 1230 (1958).

16) E. W. ABEL, M. A. BENNET und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1959, 2323.

17) M. HÖFLER und W. MARRE, Angw. Chem. 83, 174 (1971) Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 187 (1971).

18) M. HÖFLER und M. SCHNITZLER, Chem. Ber. 105, 1133 (1972).

19) C. S. KRAIHANZEL und C. M. BARTISH, J. ORGANOMETAL. Chem. 43, 343 (1972).

20) E. SCHÄDEL und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 107, 3850 (1974).

21) G. JOHANNSEN, O. STELZER und E. UNGER, Chem. Ber. 108, 1259 (1975).

22) J. GROBE, Chem. in unserer Zeit 5, 50 (1971).

23) W. REPPE, Liebigs Ann. Chem. 582, 1 (1953).

24) A. J. CHALK und J. F. HARROD, Adv. Organometal. Chem. 6 119 (1968).

25) D. T. THOMPSON und R. WHYMAN, Transitions Metals in Homogenous Catalysis, S. 147, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

26) C. W. BIRD, Chem. Rev. 62, 283 (1962).

27) A. ANDRETTO, F. CONTI und G. F. FERRARI, Aspects of Homogenous Catalysis, S. 224, Carlo Manfredi Editore, Milano 1970.

28) H. DREHER, Dissertat., Univ. Tübingen 1975.

29) G. M. KOSOLAPOFF und L. MAIER, Organic Phosphorous Compounds, Vol. 4, S. 501, John Wiley & Sons, Inc., New York 1972; L. Maier, Helv. Chim. Acta 49, 1249 (1966).

30) B. SCHILLING, Dissertat., Univ. Tübingen 1975.

31) ORGANIKUM, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, S. 407, Berlin 1970.

32) K. SASSE, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. II/1, S. 212, Thieme, Stuttgart 1955.

33) T. S. PIPER und G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104, (1956).

34) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organometal. Chem. 105, 85 (1976).

35) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

36) S. HOEHNE, E. LINDNER und B. SCHILLING, J. Organometal. Chem. 315, 139 (1977).

37) G. MUNDIG, B. SCHILLING, M. WEISSHAUPT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 169 (1977).

38) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, Angew. Chem. 91, 568 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 524 (1979).

39) E. LINDNER, G. von AU und J. EBERLE, Z. Naturforsch. 33b, 1296 (1978).

40) E. LINDNER, G. von AU und J. EBERLE, Chem. Ber., im Erscheinen.

41) E. LINDNER und J. EBERLE, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980).

42) E. LINDNER und J. EBERLE, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

43) E. LINDNER, J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber. im Erscheinen.

44) E. LINDNER, J. EBERLE und S. HOEHNE, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. im Erscheinen.

45) E. LINDNER und G. von AU, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. im Erscheinen.

46) E. LINDNER und G. von AU, Z. Naturforsch., Teil b, im Erscheinen.

47) E. LINDNER und G. von AU, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

48) N. CALDERON, J. P. LAWRENCE und E. A. OFSTEAD, Adv. Organometal. Chem. 17, 449 (1979).

49) J. D. FELLMANN, G. A. RUPPRECHT und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 5099 (1979).

50) R. H. GRUBBS und A. MIYACHTITHA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7418 (1978).

51) W. STROHMEIER, J. F. GUTTENBERGER, H. BLUMENTHAL und G. ALBERT, Chem. Ber. 99, 3419 (1966).

52) F. BASOLO und R. G. PEARSON, Mechanismen in der anorganischen Chemie, S. 447, Thieme, Stuttgart 1973.

53) W. STROHMEIER, D. v. HOBE, G. SCHÖNAUER und H. LAPORTE, Z. Naturforsch. 17b, 502 (1962).

54) W. STROHMEIER, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 730 (1964).

55) W. P. MEIER, Dissertat., Univ. Tübingen 1976.

56) J. G. SCHMITHAND und D. T. THOMPSON, J. Chem. Soc. A, 1967, 1694.

57) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 49, 1000 (1966).

58) E. W. AINSCOUGH, A. M. BRODIE und A. R. FURNESS, Chem. Comm. 1971, 1357, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2360.

59) P. M. BOORMAN, S. A. CLOW, D. POTTS und H. WIESER, Inorg. Nucl. Chem. Letters 9, 941 (1973).

60) W. STROHMEIER, D. von HOBE, G. SCHÖNAUER und H. LAPORTE, Z. Naturforsch. 17b, 502 (1962).

61) W. STROHMEIER und F.-J. MÜLLER, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

62) K. W. BARNETT, D. W. SLOCUM, J. Organometal. Chem. 5, 63 (1966).

63) R. J. HAINES, R. S. NYHOLM und M. H. B. STIDDARD, J. Chem. Soc. A, 1967 94.

64) E. O. FISCHER und E. MOSER, J. Organometal. Chem. 5, 63 (1966).

65) R. B. KING, L. W. HOUK und K. H. PANNEL, Inorg. Chem. 8, 1042 (1969).

66) L. A. ALI, A. COX und T. J. KEMP, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1475.

67) P. M. TREICHEL, K. W. BARNETT und R. L. SHUBKIN, J. Organometal. Chem. 7, 449 (1967).

68) A. J. HART-Davis, C. WHITE und R. J. MAWBY, Inorg. Chim. Acta 4, 441 (1970).

69) V. N. PANDEY, Inorg. Chim. Acta 22, 39 (1977).

70) T. A. MANUEL, Adv. Organometal, Chem. 3, 181 (1965).

71) M. MICHIEWICZ, K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 262.

72) R. B. KING, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5, 905 (1969).

73) R. J. MAWBY und C. WHITE, Chem. Commun. 1968, 312.

74) C. WHITE und R. J. MAWBY, Inorg. Chim. Acta, 4, 261 (1970).

75) T. S. PIPER und G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).

76) E. O. FISCHER, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. Anorg. Allg. Chem. 47, 282 (1955).

77) F. A. COTTON und G. WILKINSON, Anorganische Chemie, S. 973, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

78) H. G. SCHUSTER, WOLDAN und F. BASOLO, J. Am. Chem. Soc. 88, 1657 (1966).

79) R. B. KING und L. W. HOUK, Can. J. Chem. 47, 2962 (1969).

80) W. HIEBER und K. WOLLMANN, Chem. Ber. 95, 1552 (1962).

81) T. S. PIPER und G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 38 (1956).

82) R. B. King, Inorg. Chem. 6, 30 (1967).

83) J. W. FALLER und A. S. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 92, 5852 (1970).

84) J. F. FALLER, J. Am. Chem. Soc. 91, 1550 (1969).

85) Loc. cit. 31), S. 248.

86) A. R. MANNING, J. Chem. Soc. A 1967, 1984.

87) F. SEEL und K.-D. VELLEMANN, Chem. Ber. 105, 406 (1972).

88) H. VAHRENKAMP und H. NÖTH, J. Organometal. Chem. 12, 281 (1968)

89) J. GOUBEAU, R. BAUMGÄRTNER, W. KOCH und U. MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem. 337, 174 (1965).

90) W. EHRL und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 104, 3266 (1971).

91) S. L. MANETT, G. L. JUVINALL, R. I. WAGNER und D. D. ELLEMANN, J. Am. Chem. Soc. 88, 2689 (1966).

92) H. NÖTH und H. VAHRENKAMP, J. Organometal. Chem. 12, 23 (1968).

93) H. SPIESECKE und W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. 35, 722 (1961).

94) H. BRUNNER, H.-D. SCHINDLER, E. SCHMIDT und M. VOGEL, J. Organometal. Chem 24, 515 (1970).

95) P. KALCK und R. POILBLANC, J. Organometal. Chem. 19, 115 (1969).

96) R. B. MAWBY und G. WRIGHT, J. Organometal. Chem. 21, 169 (1970).

97) T. A. GEORGE und C. D. TURNIPSEED, Inorg. Chem. 11, 77 (1972).

98) J.RONAYNE und H. D. WILLIAMS, Ann. Rev. NMR Spectrosc. 2, 83 (1969).

99) H. FRIEBOLIN, NMR-Spektroskopie, S. 93, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972.

100) R. MATHIEU, M. LEMZI und R. POILBLANC, Inorg. Chem. 9, 2030 (1970).

101) G. G. MATHER und A. D. PIDCOCK, J. Chem. Soc. A 1970, 1226.

102) S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND und W. Mc FARLANE, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

103) R. B. KING, Org. Mass Spectrometry 2, 401 (1969).

104) S. CHAIWASIE und R. H. FENN, Acta Cryst. B 24, 525 (1968).

105) M. G. REISNER, I. BERNAL, H. BRUNNER und J. DOPPELBERGER, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1664.

106) E. LINDNER und W. P. MEIER, Z. Anorg. Allg. Chem. 427, 154 (1976).

107) A. D. U. HARDY und G. A. SIM, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1900.

108) O. GRIM und J. D. MITCHEL, Phosphorus, 6, 89 (1976).

109) E. W. ABEL, A. SING und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1960, 1321.

110) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

111) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

112) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

113) B. WURZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

114) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Cambridge 1976.

115) Die notwendigen Berechnungen wurden an der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Sekundäre Phosphanselenide liegen wie ihre niedrigen Chalkogen-Homologen als solche und nicht in Form der entsprechenden Selenophosphinigen Säuren vor. Setzt man die photochemisch gebildeten THF-Komplexe $(CO)_5MTHF$ mit Diphenylphosphanselenid um, so erhält man die erwarteten Se-verknüpften Isomeren:

$$M(CO)_6 \xrightarrow[THF]{h\cdot\nu} (OC)_5MTHF \xrightarrow{(C_6H_5)_2HPSe} (OC)_5MSePH(C_6H_5)_2 \quad (1)$$

(M = Cr, Mo, W)

Eine Umlagerung in die P-isomeren Verbindungen $(OC)_5MP(C_6H_5)_2SeH$ gelingt nicht. Beim Erwärmen einer n-Hexan-Lösung der Se-Isomeren spaltet sich Selen ab und entweicht als Selenwasserstoff. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt IR- und NMR-spektroskopisch.

In einem weiteren Abschnitt der Arbeit wurde versucht, die im freien Zustand unbekannte Dimethylphosphinige und Dimethylthiophosphinige Säure an Tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)halogeno-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe zu stabilisieren. Ihr Aufbau erfolgte durch Substitution von Kohlenoxid in η^5-$C_5H_5M(CO)_3X$ durch Chlordimethylphosphan und nachfolgender Solvolyse der P-Cl-Bindung in η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]X$:

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_3X + ClP(CH_3)_2 \xrightarrow[Lsgm.]{\Delta} CO + \eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]X \quad (2)$$

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]X + AH^- \xrightarrow[25^oC]{THF} \eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2AH]X + Cl^- \quad (3)$$

(M = Mo, W; A = O, S; X = Cl)

Analog hierzu wurde auch η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(C_6H_5)Cl]Cl$ synthetisiert. Die P-Cl-Bindung läßt sich hier jedoch nur unter verschärften Bedingungen hydrolysieren, sodaß bei der Hydrolyse zahlreiche Zersetzungsprodukte entstehen.

Die bei den Verbindungen η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2Cl]Cl$ und η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2AH]Cl$ auftretenden geometrischen Isomeren lassen sich durch die ^{1}H-NMR-Spektren deutlich belegen. Aufschluß über die Stärke der Metall-Halogen-Bindung ergeben die Massenspektren. Die Stabilität der M-X-Bindung nimmt erwartungsgemäß in der Reihe W-Cl > W-Br > Mo-Cl > W-I > Mo-Br ab.

Bei Einwirkung verschiedener Basen auf die Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X$ wird kein Halogenwasserstoff eliminiert. Gemäß

$$\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2OH]X + N(C_2H_5)_3 \xrightarrow[22^oC]{\text{Toluol}} \{\eta^5\text{-}C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2O]X\}^- \{HN(C_2H_5)_3\}^+ \quad (4)$$

(M = Mo, W; X = Cl)

erhält man lediglich die Ammoniumsalze. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man die Energie der Metall-Halogen-Bindung berücksichtigt (z.B. W-Cl: $D^o = 423 \pm 42$ kJ/mol). Die beabsichtigte Synthese von sechsgliedrigen anorganischen Ringsystemen des Typs $[-L_nM-PR_2-A-]_2$ ist damit nicht gelungen.

Eine von η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ durchgeführte Kristallstrukturbestimmung bestätigt die vermutete quadratisch pyramidale Geometrie des Komplexrumpfes $Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$.

Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle

mit den Abmessungen a = 810 pm, b = 731 pm, c = 2094 pm und α und γ = 90° und β = 91,7°.

Wie bereits bei der analog aufgebauten Mercapto-Verbindung η^5-$C_5H_5M(CO)_2[P(CH_3)_2SH]Cl$ (M = Mo, W) aufgrund des im ^{1}H-NMR ausbleibenden S-H-Signals vermutet wird, bestehen auch in der Hydroxy-Verbindung η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2[P(CH_3)_2OH]Cl$ intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen; dabei sind jeweils zwei Moleküle miteinander assoziiert.

L E B E N S L A U F

14.07.1946	geboren in Hildesheim, als Tochter des Studienrats H. H. Mund und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Kulcke
1952-1954	Grundschulbesuch in Hildesheim
1954-1956	Grundschulbesuch in Lüneburg
1956-1966	Besuch des neusprachlichen und mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums für Mädchen in Lüneburg
1966-1968	Apothekerpraktikum in einer Lüneburger Apotheke, Abschluß als Vorexaminierte
1968-1969	Anstellung als Vorexaminierte in einer Marbacher (bei Ludwigsburg) Apotheke
1969-1976	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
1975	Mündliches Diplom-Hauptexamen in Chemie
1975-1976	Thema der Diplomarbeit: "Untersuchungen über den nucle philen Charakter des Schwefels in zweikernigen Komplexen des Typs $[(OC)_5MP(CH_3)_2SMe(OC)_5]^-$ (M = Cr, W)"
9.76-7.80	Dissertation mit dem Titel: "Das Verhalten von Diphenylphosphanselenid gegenüber Metallkomplexen der VI. Nebengruppe und Versuche zur Stabilisierung der Dimethyl(thio)phosphinigen Säure an Systemen des Typs η^5-$C_5H_5M(CO)_2X$"

(Sowohl die Diplomarbeit als auch die Dissertation wurden am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Lindner angefertigt).

1973	Heirat mit Rolf Kellner, (Fakultätsassistent)
1977	Geburt unseres Sohnes Niklas